

**TEKNILLINEN KORKEAKOULU**  
**Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto**  
**Puunjalostustekniikan laitos**

**Timo Sutela**

**HIERTEEN PELKISTÄVÄ JAUHINVALKAISU**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi  
diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 14.02.1994.

Työn valvoja:  
Työn ohjaajat:

Apulaisprofessori Hannu Manner  
Dipl.ins. Marjaana Moring  
M.Sc. Kari Kolppo

Tekijä, työn nimi

Timo Sutela

## HIERTEEN PELKISTÄVÄ JAUHINVALKAISU

Päivämäärä: 14.02.1994

Sivumäärä: 103

Osasto, laitos, professuuri

Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto, Puunjalostustekniikan laitos

Puu - 21, Paperitekniikka

Työn valvoja

Apulaisprofessori Hannu Manner

Työn ohjaajat

DI Marjaana Moring, M.Sc. Kari Kolppo

Työn tavoitteena oli tutkia pelkistävää jauhinvalkaisua hierteen vaaleustason nostamiseksi.

Kirjallisuudessa perehdyttiin mekaanisten massojen pelkistäviin valkaisuun menetelmiin keskittyen ditioniittivalkaisuun. Ditioniittivalkaisusta on käsitelty sen kemia, valkaisuolosuhteet ja suoritustavat. Kirjallisuudessa esiteltiin myös aikaisempia tutkimuksia hierteen jauhinvalkaisusta.

Jauhinvalkaisuja varten rakennettiin tehdasmittakaavainen valkaisulaitteisto, jossa valkaisukemikaalina käytettiin ditioniittiä. Ditioniittiliuoksen pH-arvoa voitiin säätää natriumhydroksidilla (NaOH). Ditioniitti syötettiin I-vaiheen paineellisten jauhinten suihkuvesien joukkoon.

Jauhinvalkaisun muuttujina olivat ditioniittiliuoksen pH ja ditioniittiannos. Näytteistä mitattiin ISO-vaaleus ja valkaisun jälkeinen massan pH. Vaaleus mitattiin vaaleusarkeista, jotka suodatettiin suodatinpaperille ja kuivatettiin tyhjiökuivaimella.

Hierteen vaaleuden maksimointia tutkittiin kaksivaiheisella ditioniittivalkaisulla. Ensimmäisenä vaiheena oli jauhinvalkaisu ja toisena tornivalkaisu.

Jauhinvalkaisulla saatiin hierteen vaaleutta nostettua enimmillään n. 10 %-yksikköä. Ditioniittiliuoksen pH-arvo oli tällöin 9 ja ditioniittiannos 1,2 %. Annoksen nostaminen yli 1,2 %:n ei enää kannattanut. Ditioniittiliuoksen pH-arvon nosto yli 10 ei nostanut vaaleutta yhtä paljon kuin pH-arvolla 9. Vaaleudesta menetettiin latenssinpoistossa 1 - 2 %-yksikköä. Vaaleuden laskua ei yrityksistä huolimatta onnistuttu pienentämään kompleksinmuodostajan annosta muuttamalla.

Vaaleuden nousun kannalta optimaalinen ditioniittiliuoksen pH-arvo on 9 - 10. Ditioniittiannoksena kannattaa käyttää 0,7 - 0,9 % kuivasta massasta. Tällöin saavutetaan 7 - 9 %-yksikön vaaleuden nousu. Ditioniittiliuoksen pH-arvon nosto 9:ään laski kuitenkin hieman massan saantoa. Siksi ditioniittiliuoksen pH-arvo kannattaa nostaa vain tasolle 8 - 8,5.

Kaksivaiheisella ditioniittivalkaisulla saatiin vaaleutta nostettua n. 11,5 %-yksikköä. Pääosa valkaisusta suoritettiin jauhimessa annoksella 0,9 %. Tornivalkaisun annos oli 0,35 %. Tornille kannattaa maksimissaan annostella ditioniittiä n. 0,5 %. Kaksivaiheisella ditioniittivalkaisulla voidaan vaaleutta nostaa 10 - 12 %-yksikköä kokonaisditioniittiannoksen ollessa 1,0 - 1,2 % kuivasta massasta.

Tulokset olivat odotusten mukaiset. Kaksivaiheinen ditioniittivalkaisu on käyttökelpoinen menetelmä tavoiteltaessa yli 10 %-yksikön vaaleuden nousua. Jatkossa kannattaa tutkia metalli-ionien kompleksinmuodostusta, jolloin voi olla mahdollista saavuttaa vielä korkeampia vaaleuksia.



## ALKUSANAT

Diplomityö on tehty Metsä-Serla Paperi ja Kartonki Oy:n Kirkniemen paperitehtaan toimeksiannosta. Työ suoritettiin Kirkniemen paperitehtaalla. Työn ohjaajina toimivat Metsä-Serlan puolesta DI Marjaana Moring ja M.Sc. Kari Kolppo. Teknillisen korkeakoulun puolesta työtäni on valvonut apul. prof. Hannu Manner. Haluan esittää heille kiitokseni arvokkaista neuvoista työn aikana. Kiitokseni myös DI Henrik Daménille hyvistä neuvoista ja tuesta.

Haluan myös kiittää vanhempiani kannustuksesta ja tuesta läpi koko opiskeluajan ja tämän työn.

Kirkniemessä 14.02.1994



Timo Sutela

## SISÄLLYSLUETTELO

<b>1 JOHDANTO</b>	<b>1</b>
<b>2 MEKAANISTEN MASSOJEN VAALEUS</b>	<b>2</b>
<b>3 PELKISTÄVÄT VALKAISUMENETELMÄT</b>	<b>4</b>
3.1 Pelkistävät kromoforiryhmät	4
3.2 Ditioniitti	6
3.3 Boorihydridi ja boraanit	6
3.4 Natriumbisulfiitti tai -sulfiitti	7
3.5 Pelkistävät kationit	8
<b>4 DITIONIITTIVALKAISUN KEMIA</b>	<b>8</b>
4.1 Ditioniitin pelkistävä valkaisureaktio	9
4.2 Ditioniitin hajoamisreaktiot	11
4.2.1 Ditioniitin anaerobinen hajoaminen	11
4.2.2 Ditioniitin aerobinen hajoaminen	14
4.2.3 Ditioniitin hajoaminen massan kanssa	16
4.2.4 Tiosulfaatin muodostuminen	16
4.2.5 Ditioniitin stabilointi	19
<b>5 VAALEUDEN SÄILYVYYS</b>	<b>21</b>
5.1 Jälkikellertyminen	21
5.2 Vaaleuden stabiilisuuden parantaminen	
ditioniittivalkaisussa	23



<b>6 DITIONIITTIVALKAISUN SUORITTAMINEN</b>	<b>25</b>
<b>6.1 Natriumditioniitti</b>	<b>25</b>
6.1.1 Borol®-systeemi	25
6.1.2 Ditioniitin varastointi	27
<b>6.2 Ditioniittivalkaisumenetelmät</b>	<b>28</b>
6.2.1 Kyyppivalkaisu	28
6.2.2 Tornivalkaisu	28
6.2.3 Jauhinvalkaisu	30
<b>6.3 Ditioniittivalkaisun olosuhteet</b>	<b>30</b>
6.3.1 Massan sakeus	31
6.3.2 Valkaisu-pH	32
6.3.3 Reaktioaika	33
6.3.4 Valkaisulämpötila	34
6.3.5 Valkaisuaineannos	37
6.3.6 Massan ilmapitoisuus	38
<b>6.4 Ditioniittivalkaisuun vaikuttavat tekijät</b>	<b>42</b>
6.4.1 Puuraaka-aine	42
6.4.2 Valkaisemattoman massan laatu	44
6.4.3 Prosessivedet	45
6.4.4 Metalli-ionit ja niiden kompleksinmuodostus	47
<b>7 JAUHINVALKAISU</b>	<b>53</b>
<b>7.1 Jauhinvalkaisun suoritus</b>	<b>53</b>
<b>7.2 Jauhinvalkaisun olosuhteet</b>	<b>54</b>
<b>7.3 Jauhinvalkaisun vaikutukset</b>	<b>58</b>
7.3.1 Jauhimen toiminnot	58
7.3.2 Jauhinterät	59
7.3.3 Tiosulfaattipitoisuus	59
7.3.4 Massan ominaisuudet	60
<b>7.4 Hierreprosessin vaikutus vaaleuteen</b>	<b>62</b>
<b>7.5 Jauhinvalkaisun kustannukset</b>	<b>63</b>

<b>8 YHTEENVETO</b>	<b>64</b>
---------------------	-----------

## **KOKEELLINEN OSA**

<b>9 TYÖN TAVOITE</b>	<b>67</b>
-----------------------	-----------

<b>10 PAINEHIERTÄMÖN LAITTEISTOT</b>	<b>68</b>
--------------------------------------	-----------

<b>10.1 Koeajolaitteisto</b>	<b>69</b>
------------------------------	-----------

<b>11 KOKEET JA NIIDEN SUORITUS</b>	<b>70</b>
-------------------------------------	-----------

<b>11.1 Jauhinvalkaisu</b>	<b>70</b>
----------------------------	-----------

<b>11.1.1 Laboratoriokokeet</b>	<b>71</b>
---------------------------------	-----------

<b>11.2 Kaksivaihevalkaisu</b>	<b>72</b>
--------------------------------	-----------

<b>11.3 Määrittämenetelmät</b>	<b>73</b>
--------------------------------	-----------

<b>11.3.1 Ditioniittiliuoksen väkevyys</b>	<b>73</b>
--	-----------

<b>11.3.2 Massan vaaleus ja pH</b>	<b>73</b>
------------------------------------	-----------

<b>11.3.3 Kiertovesien metallipitoisuus</b>	<b>74</b>
---	-----------

<b>12 TULOKSET</b>	<b>74</b>
--------------------	-----------

<b>12.1 Hierteen lähtövaaleus</b>	<b>74</b>
-----------------------------------	-----------

<b>12.2 Ditioniittiliuoksen väkevyys</b>	<b>75</b>
--	-----------

<b>12.3 Jauhinvalkaisu</b>	<b>76</b>
----------------------------	-----------

<b>12.3.1 Ditioniittiliuoksen pH ja</b> <b>ditioniittiannos</b>	<b>76</b>
--	-----------

<b>12.3.2 Latenssinpoistossa tapahtuva</b> <b>vaaleuden lasku</b>	<b>80</b>
--	-----------

<b>12.3.3 Jauhinvalkaistun massan pH</b>	<b>82</b>
--	-----------

<b>12.3.4 Puun liukeneminen ja saanto</b>	<b>83</b>
---	-----------



12.4 Laboratoriokokeet . . . . .	84
12.4.1 EDTA:n vaikutus vaaleuteen	
kuumahajotuksessa . . . . .	85
12.4.2 Ditioniitin vaikutus vaaleuteen	
kuumahajotuksessa . . . . .	86
12.5 Yksivaihevalkaisu tornissa . . . . .	88
12.6 Kaksivaiheinen ditioniittivalkaisu . . . . .	89
12.6.1 Kiertovesi ja metalli-ionien	
kompleksinmuodostus . . . . .	96
12.7 Yksi- ja kaksivaihevalkaisun vertailu . . . . .	98
 13 TULOSTEN LUOTETTAVUUDEN ARVIOINTI . . . . .	 101
 14 YHTEENVETO . . . . .	 102
 LÄHDELUETTELO	
 LIITTEET	

## 1 JOHDANTO

Puupitoisille painopapereille asetettu vaaleustavoite on noussut voimakkaasti viime vuosien aikana. Tällöin mekaanisten massojen vaaleus on tullut entistä merkittävämäksi.

Käytännössä mekaanisten massojen valkaisu suoritetaan joko hapettamalla vetyperoksidilla tai pelkistämällä natriumditioniitilla. Ditioniittivalkaisu on kustannuksiltaan halvempaa suositumpi menetelmä. Perinteisillä ditioniittimenetelmillä ei käytännössä kuitenkaan saavuteta 8 - 9 vaaleusyksikköä korkeampaa vaaleuden nousua. Haluttaessa yli 10 yksikön nousua on turvauduttava vetyperoksidiin. Osaksi tästä syystä on etsitty tapoja parantaa ditioniittivalkaisun tehoa. Yksi lupaavia tuloksia antanut menetelmä on ditioniittivalkaisu hierrejauhimessa, jossa yhdistyvät useat ditioniittivalkaisun teoreettiset optimiolosuhteet.

Työn kirjallisessa osassa on selvitetty mekaanisen massan pelkistävien valkaisumenetelmien kemialla ja suorittamista. Pelkistävästä valkaisumenetelmästä päähuomion on saanut natriumditioniitti, joka on yleisimmin käytetty valkaisukemikaali. Yhtenä ditioniittivalkaisun ongelmakohdista on ditioniittivalkaistun massan vaaleuden huono säilyvyys prosessin aikana. Ditioniittivalkaisun parhaisiin olosuhteisiin ja valkaisua häiritseviin tekijöihin on perehdytty. Olemassa olevien tutkimusten pohjalta on valotettu jauhinvalkaisun suorittamista ja sen mukanaan tuomia vaikutuksia.

Metsä-Serla Paperi ja Kartonki Oy:n Kirkniemen Paperitehtaan painehiertäjä tuottaa vuorokaudessa n. 120 tonnia painehierrettä PK1:llä valmistettavan aikakauslehtipaperin tuotantoon. Diplomityön tavoitteena oli maksimoida tehdasmittakaavassa hierteelle ditioniittivalkaisulla saavutettava vaaleus. Samalla pyrittiin selvittämään ja minimoimaan prosessin aikana tapahtuvaa massan kellertymistä.



## 2 MEKAANISTEN MASSOJEN VAALEUS

Mekaanisen massan vaaleus riippuu sen valonabsorptio- ja valonsirontakyvystä. Vaaleus voidaan laskea teoreettisesti näistä suureista Kubelka-Munkin teorian avulla /1/:

$$R_{\infty} = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\left(\frac{k}{s}\right)^2 + 2\frac{k}{s}} \quad (1)$$

$R_{\infty}$  on rajaheijastusluku (vaaleus)

$k$  on absorptiokerroin

$s$  on valonsirontakerroin

Rajaheijastuslukua eli vaaleutta kuvataan yleisimmin ISO-vaaleusarvolla. Vaaleuden mittaamiseen käytetään tiettyä kapeaa aallonpituusalueetta, jonka intensiteettimaksimi on aallonpituuden 457 nm kohdalla. Vertailukohtana on samalla aallonpituudella lähetetyn valon heijastuminen standardoidusta magnesiumoksidisuodattimesta. Tähän aallonpituuteen on päädytty lähinnä siksi, että sinisen valon aallonpituusalueella erityyppisten massojen heijastuslukujen ero on suurimmillaan ja valkaistujen massojen kellertävä vivahde näkyy helposti /2, 3/.

Vaaleutta voidaan suurentaa joko pienentämällä absorptiokerrointa  $k$  tai suurentamalla valonsirontakerrointa  $s$ . Sekä  $s$  että  $k$  ovat kullekin massalle ominaisia suureita, jotka riippuvat puulajista ja massan valmistustavasta /3/.

Luonnonpuu on aina värillistä, mutta värillisyyys vaihtelee eri puulajien kesken. Puun aineosista selluloosa ja hemiselluloosat ovat lähes värittömiä. Ligniini on värillistä, eikä sen värillisyyttä eri puulajeilla paljonkaan vaihtelee. Suurimmat erot puulajien värillisyyseroissa aiheuttavat uuteaineet, joiden määrä ja värillisyyttä vaihtelevat paljon /1/.

Mekaanisen massan valmistuksessa tapahtuu jonkin verran ligniinin kondensoitumista ja prosessivesissä olevien metalli-ionien aiheuttamaa massan tummumista. Siksi massojen vaaleudet ovat jonkin verran teoreettisia arvoja pienemmät. Tyypillisimpiä vaaleusarvoja massoille ovat /1/:

- hioke	60 - 65 % ISO
- painehioke	60 - 63 % ISO
- hierre	60 - 62 % ISO
- kuumahierre	57 - 60 % ISO
- kemimekaaninen massa	40 - 70 % ISO

Vaaleuserot massoilla johtuvat esim. seuraavista tekijöistä /1, 4/:

- Prosesseissa, joissa käytetään korotettuja lämpötiloja, tapahtuu lämmön ja metallien vaikutuksesta fenoksisiradikaalien muodostumista, jotka muodostavat värillisiä kinoneja.
- Hierreprosessissa käytetty raaka-aine on yleensä kuoripitoisempaa kuin hionnassa käytetyt pöllit.
- Hierteellä ja varsinkin kuumahierteellä on huonompi valonsirontakerroin kuin hiokkeella.

Aikakauslehtipapereihin käytettävän massan vaaleusvaatimus on yleensä 70 - 80 % ISO. Näiden papereiden sisältämien mekaanisten massojen on oltava valkaistua. Kemiallisten ja mekaanisten massojen seoksissa mekaanisten massojen vaaleudet vaikuttavat massojen valonsirontakyvyn eroista johtuen voimakkaimmin seosmassan vaaleuteen /1/.

Mekaanisen massan valkaisun periaatteena on muuttaa massan sisältämiä värillisiä ryhmiä värittömään muotoon. Valkaisumenetelmät ovat ligniiniä säästäviä eivätkä vaikuta juuri lainkaan massan saantoon. Valkaisu voidaan suorittaa joko pelkistämällä tai hapettamalla. Yleisimmät menetelmät ovat pelkistys ditioniitilla ja hapetus vetyperoksidilla /1, 3/.



### 3 PELKISTÄVÄT VALKAISUMENETELMÄT

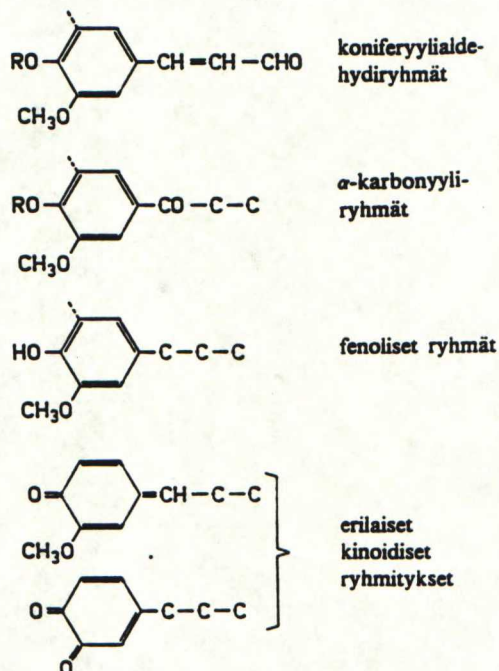
Teoriassa värillisten komponenttien muuttaminen värittömiksi eli ligniiniä säästävä valkaisu voidaan tehdä estämällä yksittäisten kromoforien liittyminen toisiinsa, muuttamalla kromoforien kemiallista rakennetta, eliminoimalla auxokromeja tai estämällä niiden liittyminen kromoforeihin. Parhaiten tämä onnistuu joko hapettamalla tai pelkistämällä /5/.

Tutkimuksia on tehty monista pelkistävästä valkaisuaineista. Koska kunkin aineen reaktiomekanismi on erilainen, pelkistävät ne eri kromoforiryhmiä ja poikkeavat näin valkaisutehoiltaan toisistaan /6/.

Pelkistäviä valkaisumenetelmiä ovat esimerkiksi hydrosulfiitti-, bisulfiitti- ja boorihydridivalkaisu, joissa pelkistäjänä on anioni. Kationisia valkaisumenetelmiä ovat uraani(III)- ja kromi(II)-ionilla suoritettu valkaisu /5, 6/.

#### 3.1 Pelkistyvät kromoforiryhmät

Puussa oleva ligniini on heikosti värillistä ja ns. protoligniinin vaaleus on n. 70 SCAN-test-yksikköä, eli lähes vaaleimpien hiokkeiden suuruusluokkaa. Ligniinin värillisyyys ja värin muutokset johtuvat seuraavien ryhmien olemassaolosta ligniinissä /7/:



Kaikki ryhmät eivät ole sellaisenaan värillisiä vaan niistä tulee värillisiä kromoforeja vasta kemiallisen käsittelyn yhteydessä, kuten hapetus-, kondensoitumis- tai purkautumisreaktioissa /7/.

Tärkeimmät ligniinin kromogeeniset ryhmät ovat karbonyyliryhmät ja kaksoissidokset. Liittyessään fenolisiin hydroksyyleihin tai bentseeniin ne muodostavat värillisiä ryhmiä /5/.

Kuusipuussa on paljon  $\alpha,\beta$ -tyydyttymättömiä aldehydejä ja yksinkertaisia kinoidisia rakenteita. Ditioniitti reagoi enimmäkseen juuri näiden ryhmien kanssa /5/.



Boorihydridi on tehoton kaksoissidoksia kohtaan, mutta se pelkistää aldehydien, ketonien ja kinonien karbonyylejä vastaaviksi alkoholeiksi tai fenoleiksi. Uraani(III)-ioni muodostaa ensisijassa kompleksin karbonyylin hapen kanssa, mikä selvästi helpottaa elektronin siirtoa. Tästä johtuen uraani-ioni reagoi nopeasti erityisesti kaikkien aldehydi-, ketoni- ja kinoidisten karbonyylien kanssa. Boorihydridin voimakas alkalisuus ja uraani-ionin happamuus voivat edistää joidenkin sekundääristen kromoforien syntyä, jotka eivät enää pelkisty /5/.

### 3.2 Ditioniitti

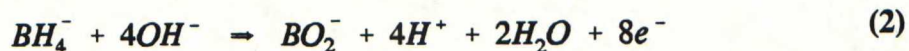
Vuonna 1928 esiteltiin pelkistävä hydrosulfiittivalkaisu eli ditioniittivalkaisu. Ensimmäinen sinkkihydrosulfiittiin perustuva valkaisuusovellus tuli markkinoille vuonna 1932 /8/.

Ditioniittivalkaisu voidaan suorittaa joko sinkki- ( $\text{ZnS}_2\text{O}_4$ ) tai natriumditioniitilla ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). Valkaisun alkuaikoina käytössä oli lähes yksinomaan sinkkiditioniitti. 1970-luvun alkupuolella huomattiin sinkin myrkyttävän vesistöjä, jolloin siirryttiin nopeassa tahdissa käyttämään natriumditioniittia /9/.

Ominaisuuksiltaan sinkkiditioniitti on natriumditioniittia stabiilimpaa tehtaan normaalilla pH-alueella. Valkaisuteholtaan ditioniitit ovat samankaltaiset /10, 11, 12/.

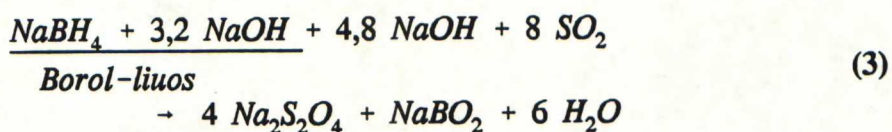
### 3.3 Boorihydridi ja boraanit

Boorihydridi ( $\text{NaBH}_4$ ) on voimakas ja selektiivinen pelkistin ja sitä käytetään mm. tehtäessä laboratoriokokeita. Pelkistäväksi reaktioksi pH:n ollessa yli 10 on esitetty /6/:



Kalliin hinnan takia boorihydridi ei ole yleistynyt valkaisumenetelmänä /6, 13, 14/.

Nykyisin boorihydridiä käytetään ditioniitin valmistukseen. Borol-nimisessä liuoksessa on veteen sekoitettu 12 % natriumboorihydridiä ( $NaBH_4$ ) ja 40 % natriumhydroksidia ( $NaOH$ ). Borol reagoi rikkidioksidin ( $SO_2$ ) kanssa muodostaen natriumhydrosulfiittia ( $Na_2S_2O_4$ ) /12, 15/:



Amiiniboraanit ovat myös aktiivisia valkaisuaineita, jotka toimivat laajoilla pH-, lämpötila- ja sakeusalueilla. Amiiniboraanien aktiivinen osa on boraani, jonka aktiivisuus heikkenee järjestyksessä ammoniumboraani, primäärinen, sekundäärinen ja tertiäärinen amiiniboraani. Amiiniboraania voidaan käyttää myös peroksidivalkaisun toisena vaiheena /13/.

### 3.4 Natriumbisulfiitti tai -sulfiitti

Natriumbisulfiitti ( $NaHSO_3$ ) oli ensimmäisiä pelkistäviä valkaisuaineita. Sitä on käytetty valkaisuun jo 1877. Se ei ole kovin voimakas pelkistin ja sillä saatava vaaleuden nousu on vain 2 - 4 vaaleusyksikköä. Ilman vaikutuksesta saavutettu vaaleus hitaasti häviää. Sitä onkin käytetty lähinnä palauttamaan massalle sen kuidutuksessa menettämä puun alkuperäinen väri. Yhtenä vaihtoehtona on myös esitetty natriumbisulfiitti - ditioniitti yhdistelmävalkaisun olevan edullisempi kuin pelkän ditioniittivalkaisun /11, 13, 14/



Natriumsulfiittia on myös käytetty hierteen valmistuksessa imeyttämällä sitä hakkeeseen, jolloin massalle saadaan parempi lujuus ja jauhatuksen energiankulutusta pienennetyksi. Korkeilla lämpötiloilla natriumbisulfiitti sulfonoi ligniiniä ja toimii näin enemmän kuiduttavana kuin valkaisevana aineena /11, 14/.

### 3.5 Pelkistävät kationit

Tutkimuksia on tehty myös kahdesta pelkistävästä kationista; uraani(III)-ionista ja kromi(II)-ionista. Kationivalkaisu toimii parhaiten pH-tasolla 0 - 1. Uraani-ionilla on laboratoriossa saavutettu suuria vaaleuden nousuja. Kaavoissa 4 ja 5 on esitetty kationien pelkistyminen /5, 6/.



## 4 DITIONIITTIVALKAISUN KEMIA

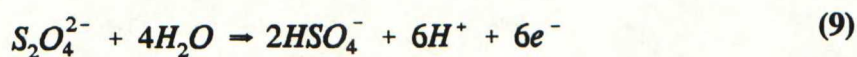
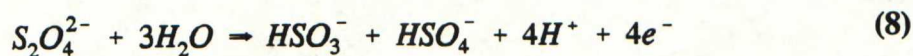
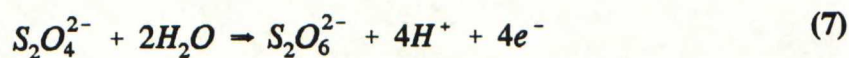
Ditioniittia kuluu valkaisun aikana neljään eri tapahtumaan /16/:

1. kromoforien värien poistoon
2. värittömien komponenttien reaktioihin
3. hiokkeessa olevien ferri-ionien  $Fe^{3+}$  pelkistämiseen ferroioniksi  $Fe^{2+}$
4. hajoamisreaktioihin.

#### 4.1 Ditioniitin pelkistävä valkaisureaktio

Ditioniitilla varsinaisen valkaisun suorittaa hydrosulfiittiradikaali  $S_2O_4^{2-}$ . Kationin (Zn tai Na) ei ole todettu osallistuvan reaktioon, vaan se vaikuttaa ainoastaan ditioniitin stabiili-suuteen /10/.

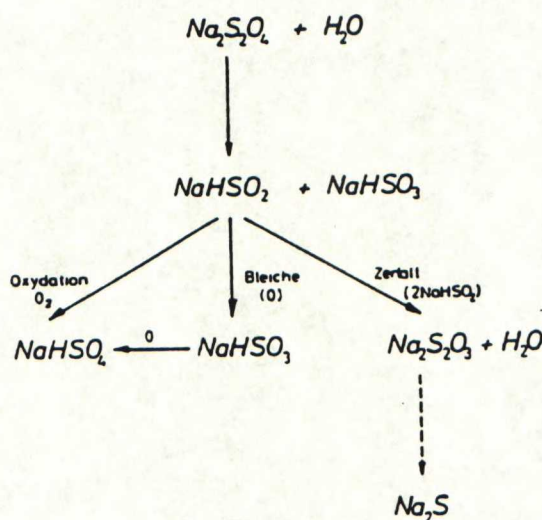
Ditioniitin pelkistävät hydrolysoitumisreaktiot vedessä ovat /7/:



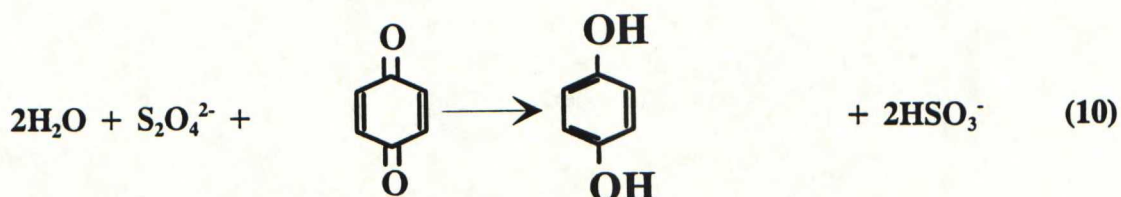
Kirjallisuudessa esitetään yleisesti kaavaa 6 vallitsevaksi valkaisureaktioksi /5, 10, 17/.



Ditioniitin reaktiot vedessä esitetään usein kuvan 1 mukaisella kaaviolla.



Ditioniitin tärkein ja yleisimmin esitetty valkaisureaktio on kinonisten ryhmien pelkistyminen vastaaviksi hydrokinoneiksi /17/:



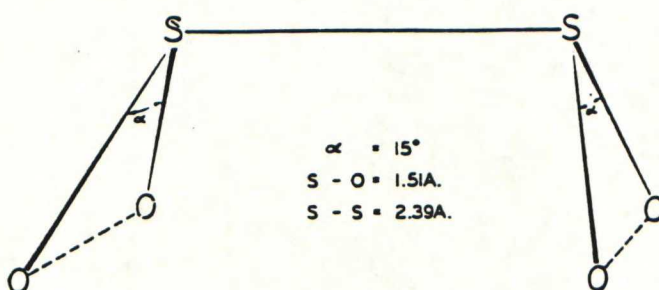
## 4.2 Ditioniitin hajoamisreaktiot

Natriumditioniitti on hyvin epästabiili aine. Ditioniitin hajoaminen riippuu suuressa määrin pH:sta. Korkeassa pH:ssa sen säilyvyys on parempi ja alhaisessa se hajoaa erittäin nopeasti. Hajoamista edesauttavat korkeat lämpötilat, korkea ditioniitin liuosväkevyys ja hapen läsnäolo. Hajoamisreaktiot ovat huomattavasti valkaisevia reaktioita nopeampia /10, 20/.

### 4.2.1 Ditioniitin anaerobinen hajoaminen

Ditioniitin epästabiilisuuden syynä pidetään  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ -ionilla olevaa pitkää S - S -sidosta (kuva 2).





**Kuva 2. Ditioniitti-ionin rakenne,  $S_2O_4^{2-}$  /8/.**

Sidos avautuu herkästi pysyviksi  $SO_2$ -molekyyleiksi tai niiden ioneiksi. Tämä tapahtuu selvästi herkemmin happamassa liuoksessa kuin alkalisessa liuoksessa. Tämä on massan valkaisu prosessin kannalta haitallista, koska valkaisu voidaan suorittaa tehokkaasti vain heikosti happamalla pH-alueella /8/.

Ditioniitin hajoaminen tapahtuu kahdessa vaiheessa. Ensimmäistä vaihetta nimitetään induktiovaiheeksi. Vaihe on hidas, ja sen kesto on verrannollinen vallitseviin olosuhteisiin. Induktiovaiheessa ditioniittiliuoksen pH laskee bisulfiittihapon muodostumisen takia (reaktiot 11 ja 12). Toinen vaihe on erittäin nopea ja alkaa matalassa pH:ssa (reaktio 13). Toisessa vaiheessa pH kasvaa voimakkaasti ja sen aikana hajoaminen tapahtuu kokonaan /20, 21/.

Ditioniitin auto-oksidaatioreaktiot etenevät seuraavalla sekvenssillä /21/:

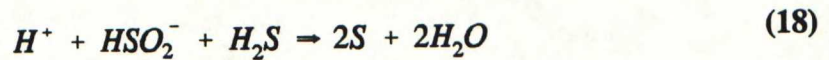
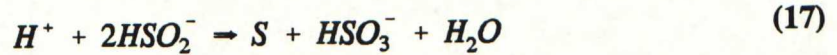
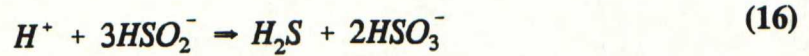


Rikkivety ( $H_2S$ ) voi toimia katalyyttinä edellisissä reaktioissa. Rikkivedyllä on kyky vastaanottaa ja pidätellä elektronia, jolloin sulfoksyalaatti-ionista muodostuu vapaa radikaali. Tämä radikaali reagoi ionia voimakkaammin. Reaktiotuotteena muodostuneelle radikaalille rikkivety antaa elektronin takaisin tehden radikaalista jälleen ionin. Reaktio 13 voidaan tässä tapauksessa esittää muodossa /21/:



Tiosulfaattia muodostava reaktio 13 tapahtuu erittäin nopeasti, kun pH on alle 5 ja käytännöllisesti katsoen heti pH:n ollessa alle 4,2 /21, 22/.

Reaktioissa 11 ja 12 muodostuva sulfoksyalaatti-ioni ( $HSO_2^-$ ) on välituote, joka reagoi ditioniitin kanssa muodostaen tiosulfaattia ( $S_2O_3^{2-}$ ) (reaktio 13, kuva 1). Sulfoksyalaatin esitetään olevan varsinainen pelkistävä tekijä valkaisuissa. Lisäksi sulfoksyalaatin oletetaan reagoivan vapaiden vetyionien kanssa muodostaen rikkivetyä ja sitoutumatonta rikkiä (reaktiot 16 - 18). Juuri näiden reaktioiden takia pH:n uskotaan nousevan anaerobisen hajoamisen toisessa vaiheessa /21/.



Wayman ja Lem /21/ määrittivät kokeellisesti ditioniitin anaerobiselle hajoamiselle reaktiokineettisen mallin:

$$\frac{dC}{dt} = k_1[H^+]C + k_2[H^+]C(C_0 - C) \quad (19)$$

$$k_1 = 1.67 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol s}$$

$$k_2 = 5.83 \cdot 10^3 \text{ l}^2/\text{mol}^2\text{s}$$

$C_0$  on Ditioniitin alkukonsentraatio

$C$  on Ditioniitin konsentraatio

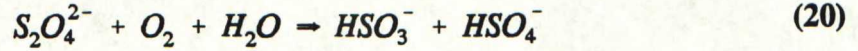
ajanhetkellä  $t$ .

#### 4.2.2 Ditioniitin aerobinen hajoaminen

Hapella on voimakas vaikutus ditioniitin hajoamiseen. Ditioniitin reaktio hapen kanssa on erittäin nopea, jopa nopeampi kuin anaerobiset hajoamisreaktiot. Liuonnut happi voi hajottaa yli 10 kertaa painonsa verran ditioniittia /10, 22/.

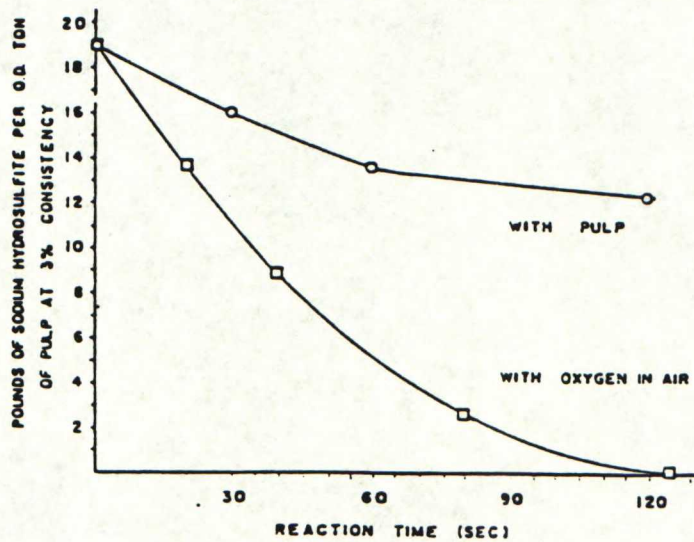


Ditioniitti reagoi hapen kanssa seuraavasti /7/:



Reaktio lisää liuoksen happamuutta ja kiihdyttää siten anaerobisia hajoamisreaktioita /10/.

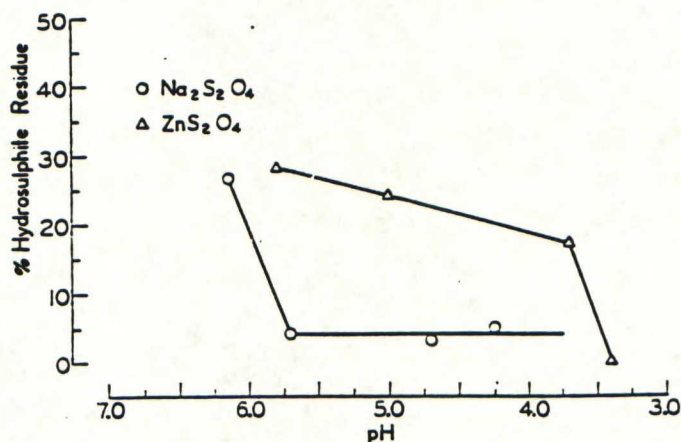
Happireaktion nopeus on verrannollinen hapen diffuusioon ditioniittiliuokseen tai massan ja ditioniitin seokseen. Kuvasta 3 nähdään miten ditioniitti hajoaa reagoidessaan massan ja ilmassa olevan hapen kanssa /22/.



Kuva 3. Ditioniitin reaktionopeudet massan ja ilman kanssa /22/.

#### 4.2.3 Ditioniitin hajoaminen massan kanssa

Ingruber ja Kopanidis /8/ tutkivat ditioniitin hajoamista massan kanssa. Hajoaminen poikkeaa selvästi pelkän ditioniittiliuoksen hajoamiseen verrattuna. Yhtä tiettyä kriittistä pH-aluetta ei ole havaittavissa. Samoin sulfaattipitoisuus on suurempi johtuen massan mukanaan tuomasta hapestä. Kuvassa 4 on esitetty jäännösditioniitin määrä hiokkeen valkaisussa eri pH:n arvoilla. Natriumditioniitin kulutus nopeutuu huomattavasti pH:n laskiessa alle 4,75 ja säilyy sen jälkeen melko vakiona. Myös bisulfiitin ja tiosulfaatin muodostumispitoisuudet valkaisureaktioiden aikana ovat melko erilaiset kuin pelkän ditioniittiliuoksen hajoamisreaktioissa.



Kuva 4. Ditioniittijäännös hiokkeen valkaisussa eri pH-alueilla 60°C lämpötilassa /8/.

#### 4.2.4 Tiosulfaatin muodostuminen

Tiosulfaatti-ioni ( $S_2O_3^{2-}$ ) on yksi korroosion pääsyistä paperitehtailla. Sen on havaittu syövyttävän voimakkaasti ruostumatonta terästä ja pronssia. Jo niinkin pienet pitoisuudet tiosulfaattia kuin 10 ppm kiertovedessä aiheuttavat alle 15 vuorokaudessa vakavia syöpymiä ruostumattomaan teräkseen /23, 24/.



Tiosulfaattia muodostuu ditioniitin anaerobisesta hajoamisessa reaktion 13 mukaisesti. Anaerobisen hajoamisen ensimmäinen vaihe on hidas verrattuna varsinaiseen valkaisu-aktioon ja siksi on epätodennäköistä, että juuri valmistetusta ditioniitista valkaisun aikana muodostunut tiosulfaatti olisi peräisin ditioniitin hajoamisreaktioista. Tiosulfaattia alkaa muodostua, jos varastoitu ditioniittiliuos ehtii hajoamisen nopeaan toiseen vaiheeseen. Hapen vaikutuksesta tapahtuvan hajoamisen tuotteet voivat myös katalysoida tiosulfaattia muodostavia reaktioita /25/.

Melzerin /25/ mukaan ditioniitin hapettuessa voi syntyä tiosulfaattia, joten myöskin valkaisussa tapahtuu reaktioita, joiden sivutuotteena syntyy tiosulfaattia. Reaktion tapahtumiseen vaikuttavat pH, lämpötila ja ditioniittiannos.

Garner /26/ toteaa tutkimuksessaan tiosulfaattia muodostuvan erittäin runsaasti stabiloimattomasta ditioniitista riippumatta valkaisun pH-alueesta. Stabiloidulla ditioniitilla saatiin hyvä vaaleus ja pieni tiosulfaatin muodostus. Ditioniittiliuoksen pH:n nosto vähensi myöskin tiosulfaatin muodostumista. Muodostuvan tiosulfaattipitoisuuden minimoimiseksi on ditioniittiannos optimoitava mahdollisimman pieneksi. Valkaisua ei saisi suorittaa pH-arvossa alle 4 /27/.

Ditioniitin hajoamisesta johtuvan ditioniitin tehon lasku kompensoidaan usein lisäämällä ditioniittiannosta. Tällöin ditioniitin mukana kulkeutuu tiosulfaattia kiertovesiin. Taulukossa 1 on vertailtu tiosulfaatin muodostumista kolmesta eri ditioniittiliuoksesta. Ditioniittiliuoksina ovat boorihydridistä valmistettu pH:ssa 6,5 ja pH:ssa 7,9 sekä stabiloitu jauhe pH:ssa 7,9. Jauheessa on tiosulfaattia jo alusta alkaen. Boorihydridistä valmistetuilla ditioniiteilla tiosulfaatin muodostus on selvästi hitaampaa /24/.

**Taulukko 1. Tiosulfaatin muodostuminen ditioniittiliuoksista 2 %  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  annoksella lämpötilassa  $21^\circ\text{C}$  /24/.**

Time (Hours)	ppm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ Formed		
	Borohydride Generated	Stabilized	Powder
	pH 6.5	pH 7.9*	pH 7.9
0	0	0	86
1	1	0	91
2	4	4	88
4	14	16	116
7	41	35	145
22	321	168	371
30	519	289	534

\* Adjusted with NaOH

Suurilla ditioniittiannoksilla valkaistaessa on valkaisureaktioille annettava ainakin 60 minuuttia aikaa, jotta vältetään jäännösditioniitin hajoamiselta ja siten tiosulfaatin muodostumiselta. Myöskään huoneenlämmössä seisomaan päässyttä ditioniittiliuosta ei tulisi käyttää /23, 26/.

Bond et al. /27/ tutkivat miten eri lisäaineilla voitaisiin vaikuttaa tiosulfaattipitoisuuksiin. Valkaisuolosuhteiden optimoinnin lisäksi he esittävät kaksi tapaa. Ensimmäinen menetelmä on siepata tiosulfaatin muodostumisreaktion välituotteena oleva sulfidi-ioni sinkki-ionilla tai heksametyleenitetra-amiinilla (HMTA). Menetelmä on tehokas alhaisilla pH-arvoilla. HMTA:n suuri annostus kuitenkin pudottaa vaaleuksia. Toinen keino on hapettaa tiosulfaatti, mutta mikään tutkituista aineista ei hapeta pelkästään tiosulfaattia, vaan myös ditioniittia.



#### 4.2.5 Ditioniitin stabilointi

Ditioniittiliuoksen säilyvyyttä voidaan parantaa optimoimalla varastointiolosuhteet. Tärkeitä stabiilisuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat pH, lämpötila ja liuoksen väkevyys /28/.

Yleisesti voidaan todeta ditioniittiliuoksen stabiilisuudesta /24/:

1. Ditioniittiliuoksen pH:n nosto vähentää ditioniitin hajoamista ja pienentää tiosulfaatin muodostumista
2. Alentamalla lämpötiloja ditioniitin hajoaminen ja tiosulfaatin muodostuminen hidastuvat
3. Mitä korkeampi on liuoksen väkevyys sitä nopeampaa on hajoaminen.

Esimerkiksi huoneenlämmössä boorihydridistä valmistetun väkevyydeltään 5 % ditioniittiliuoksen anaerobisessa hajoamisessa muodostuu merkittäviä määriä tiosulfaattia. Jäähdytettäessä liuos 9°C:een pienenee hapettomissa oloissa muodostunut tiosulfaattipitoisuus kymmenesosaan verrattuna huoneenlämpöiseen liuokseen /23/.

Taulukossa 2 on esitetty ditioniittiliuoksen pH:n vaikutus ditioniittiliuoksen stabiilisuuteen ja tiosulfaatin muodostumiseen. pH-arvoa nostettaessa 6:sta 10:een paranee stabiilisuus ensimmäisinä päivinä selvästi. Sama nähdään muodostuneista tiosulfaattipitoisuuksista /23/.

**Taulukko 2. pH:n vaikutus ditioniittiliuoksen stabiilisuuteen ditioniitilla, jonka väkevyys on 6 %. Lämpötila on 21°C /23/.**

Time (Days)	% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Lost	PPM Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Formed
pH 6		
0	0	0
1	15.1	4 400
2	37.5	11 000
3	58.8	17 000
4	78.4	23 000
pH 8		
0	0	0
1	12.3	3 500
2	28.8	8 100
3	44.4	13 000
4	61.2	17 300
5	78.8	22 200
pH 10		
0	0	0
2	1.1	300
4	3.7	1 000
7	5.2	1 400
22	28.2	7 800
29	86.8	23 700

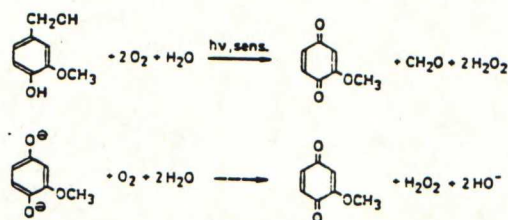
Kaikenlainen ilman sekoittuminen massaan tulee pyrkiä estämään ennen ditioniitin lisäystä massan joukkoon. Monet tehtaats estävätkin ilman sekoittumisen varastoituun ditioniittiin säilyttämällä sitä öljypatjan alla tai typpiatmosfäärissä. Ditioniitti on lisättävä massaan nopeasti ja sekoituksen on oltava hyvä ja ilmaton. Samoin valkaisulaitteistoihin, kuten torniin, ei saa päästä ilmaa ennen kuin valkaisu on kokonaan tapahtunut /22, 23/.

## 5 VAALEUDEN SÄILYVYYS

Massa menettää valkaisun jälkeen heti vaaleuttaan johtuen valon tai lämmön säteilystä. Tämä on aiheuttanut vakavan teknisen ongelman, jonka stabiloimiseksi on tehty monia yrityksiä. Hyviä kaupallisia menetelmiä ei kuitenkaan ole onnistuttu kehittämään. Vaaleutta menetetään jälkikellertymisen vuoksi 2 - 4 yksikköä /8, 29/.

### 5.1 Jälkikellertyminen

Jälkikellertymisessä on kyse reversiibleissä valkaisureaktioissa pelkistyneiden rakenteiden hapettumisesta takaisin alkuperäiseen muotoonsa. Mekaanisissa massoissa olevat fenoliset rakenteet ovat pääasiallisin syy jälkikellertymiseen. Jälkikellertyminen voi tapahtua valon tai lämmön säteilyn vaikutuksesta. Molemmissa tapauksissa kellertyminen tapahtuu fenoksiradikaalien muodostumisen kautta. Fenoksiradikaalit reagoivat hapen ja veden kanssa muodostaen kinoneja. Kuvassa 5 ylempi reaktio kuvaa valon säteilyn aiheuttamaa ja alempi lämmön aiheuttamaa kellertymistä. Ligniinin rakenne on niin monimutkainen, että useita eri reaktioita voi tapahtua /8, 12, 30/.



**Kuva 5. Malli valonsäteilyn ja lämmön aiheuttamasta kellertymisestä /8/.**

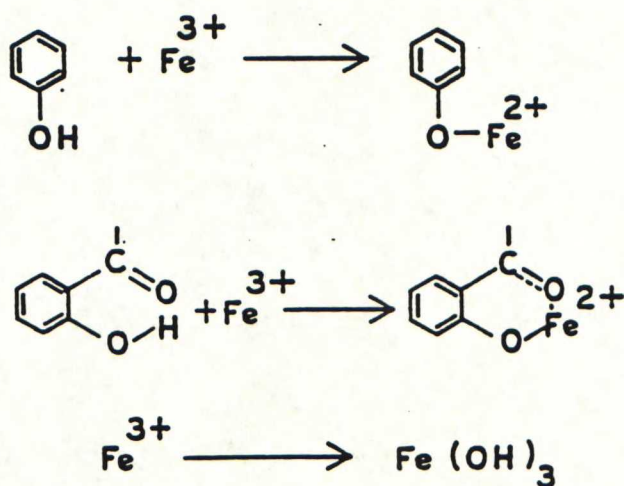


Voimakkaimmin massan kellertymiseen ja sen vaaleuden stabiilisuuteen vaikuttaa pH, jonka nousu lisää kellertymistaipumusta /29/.

Valon vaikutuksesta karbonyyliryhmiä ja kaksoissidoksia sisältävät aromaattisiin rengasrakenteisiin liittyneet ligniinirakenteet muuttavat happimolekyylin säteilyenergian avulla yksinkertaiseksi happiatomiksi. Muodostunut happiatomi vuorostaan reagoi fenolien kanssa muodostaen fenoksiradikaaleja. Valon aiheuttama kellertyminen lisää massojen absorbanssia näkyvän valon alueella alentaen näin vaaleutta /4, 31/.

Lämmön vaikutuksesta fenoksiradikaalit muodostuvat suoraan fenolien ja hapen reaktiosta. Katekoli- ja hydrokinonirakenteet, jotka ovat herkimpiä reagoimaan, muuttuvat nopeasti jo miedoissa olosuhteissa fenoksiradikaalien kautta vastaaviksi kinoneiksi /4/.

Metalli-ionit lisäävät mekaanisten massojen kellertymistä. Pahimmat metalli-ionit ovat rautaionit; ferroioni  $\text{Fe}^{2+}$  ja ferri-ioni  $\text{Fe}^{3+}$ . Rautaioneista ferri-ioni on ferroionia haitallisempi. Väriä massaan rautaionit tuovat muodostamalla fenolien kanssa komplekseja tai hydrolyysillä muodostaen hydroksideja. Massassa olevat rauta-ionit saattavat myös katalysoida fenoksiradikaalien syntyä. Kuvassa 6 on esimerkkejä ferri-ionin reaktioista /4, 32/.



Kuva 6. Esimerkkejä ferri-ionin muodostamista värillisistä yhdisteistä /32/.

Kuvassa esitetyt kolme reaktiotuotetta ovat kaikki värillisiä ja tummentavat massaa. Ferri-ionin muodostamat tuotteet ovat ferroionin tuotteita värillisempiä ja stabiilimpia /32/.

Muut metallit, kuten alumiini, kromi, kupari, nikkeli ja mangaani, eivät tyypillisissä pitoisuuksissaan juuri lisää jälkikellertymistä /32/.

Jälkikellertyminen ilmoitetaan useimmiten P.C.-luvulla (Post Colour) /33/:

$$P.C. = 100 * \left[ \frac{(1 - R_{\infty a})^2}{2R_{\infty a}} - \frac{(1 - R_{\infty b})^2}{2R_{\infty b}} \right] \quad (21)$$

$R_{\infty a}$  on massan vaaleus vanhentamisen jälkeen

$R_{\infty b}$  on massan vaaleus ennen vanhentamista.

## 5.2 Vaaleuden stabiilisuuden parantaminen ditioniittivalkaisussa

Vaaleuden stabiilisuutta voidaan lisätä säätämällä massan pH:ta, eliminoimalla metalli-ionit sekä välttämällä veden ja massan pitkäaikainen kontakti erityisesti korkeilla lämpötiloilla /4/.

Kellertymisen minimoimiseksi pH tulisi säätää arvoon 4,5 välittömästi ditioniittivalkaisun loputtua. Massan kosteus varastoinnissa on tärkeä tekijä vaaleuden stabiilisuuden kannalta. Jo 10 - 20 % vaihtelut kosteudessa aiheuttavat suuria muutoksia stabiilisuudessa /4, 32/.



Metalli-ionien haittojen poistamiseksi paras ratkaisu on kompleksinmuodostajien käyttö, esim. natriumtripolyfosfaatti (STPP), etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA) tai dietyylitriamiinipentaetikkahappo (DTPA). Taulukosta 3 nähdään kellertymisen vähentävän 2 - 3 vaaleusyksikköä kompleksinmuodostajan annostuksen kasvaessa /29/.

**Taulukko 3. STPP:n ja DTPA:n käyttö kompleksinmuodostajina 1 %:n ditioniittiannoksella /29/.**

	pH Start	Brightness (pts)			Metal*	
		Initial	Gain	Revers.	Mn	Fe
Unbrightened Pulp	-	44.9	-	-0.9	120	230
No Chelate	5.2	52.1	7.2	-4.0	89	191
STPP Addition						
0.1%	5.2	54.4	9.5	-2.5	67	103
0.5%	5.2	55.3	10.4	-2.2	31	100
1.0%	5.2	56.3	11.4	-1.5	17	91
DTPA Addition						
0.1%	5.2	54.5	9.6	-2.4	94	90
0.5%	5.2	56.8	11.9	-1.8	2.5	57
1.0%	5.2	54.8	9.9	-1.5	1.9	53

\*Metal Analysis, ppm

Gellerstedt et al. /4/ tutkivat sulfiitti-ionien käyttöä vaaleuden stabilointiin. Sulfiitti voi reagoida joko pelkistämällä tai sulfonoimalla kromoforiryhmiä. Sulfiittisysteemillä on hyvä puskuroiva vaikutus lähellä pH-arvoa 7. DTPA:n tai EDTA:n kanssa sulfiitista tulee stabiilimpi auto-oksidaatiota vastaan. Sulfiitin lisäys stabiloi massaa etenkin lämmön, eikä niinkään valon säteilyn aiheuttamaa kellertymistä vastaan.

Ek /30/ yritti asetyloimalla stabiloida massoja valon vaikutuksesta tapahtuvaa kellertymistä vastaan. Valkaisemattomien massojen stabiilisuus kasvoi selvästi jo pienellä asetylointiasteella. Boorihydridillä valkaistut massat eivät stabiloituneet asetyloimalla ollenkaan. Nostettaessa asetylointiastetta parani valkaisemattoman massan stabiilisuus edelleen. Boorihydridivalkaistut massat eivät stabiloituneet korkealla asetylointiasteella. Syy tähän saattaa johtua asetyloinnin ja kinonirakenteisten kromoforien korrelaatiosta. Boorihydridillä valkaistujen massojen kinonirakenteiset kromoforit on eliminoitu tai muutettu vastaaviksi katekoleiksi tai hydrokinonirakenteiksi.



Varastoinnissa tapahtuvan vaaleuden menetyksen minimoimiseksi valkaisu tulisi suorittaa mahdollisimman lähellä paperikonetta /29/.

## **6 DITIONIITTIVALKAISUN SUORITTAMINEN**

### **6.1 Natriumditioniitti**

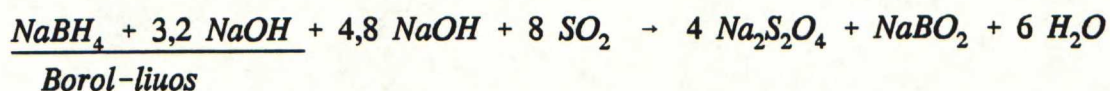
Ditioniittia on saatavana joko valmiiksi stabiloituina seoksina tai sitä voidaan valmistaa paikan päällä Borolista /12/.

Monet valmistajat tarjoavat ditioniittia valmiiksi stabiloituina seoksina joko liuksena tai jauheena. Nämä seokset sisältävät aineita, jotka sekä stabiloivat ditioniittia että tehostavat valkaisua. Seokset voivat lisäksi sisältää lisäaineita, joilla pyritään pienentämään ditioniittiseoksien syttymisherkkyyttä. Seokset sisältävät 50 - 90 % aktiivista ditioniittia /12/.

Tehokkain tapa seosten käyttöön on liuottaa jauhe veteen. Liuotussysteemit voivat vaihdella yksinkertaisista määräsyöttimistä automatisoituihin laitteistoihin. Tärkeää jauheen liuottamisessa on estää ilman sekoittuminen liuokseen /12/.

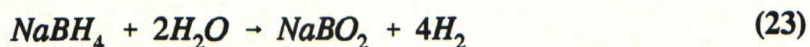
#### **6.1.1 Borol®-systeemi**

Borol on liuos, joka sisältää natriumboorihydridiä ja natriumhydroksidia. Borolin reagoidessa natriumhydroksidin ja rikkidioksidin kanssa muodostuu ditioniittia reaktion (3) mukaan.

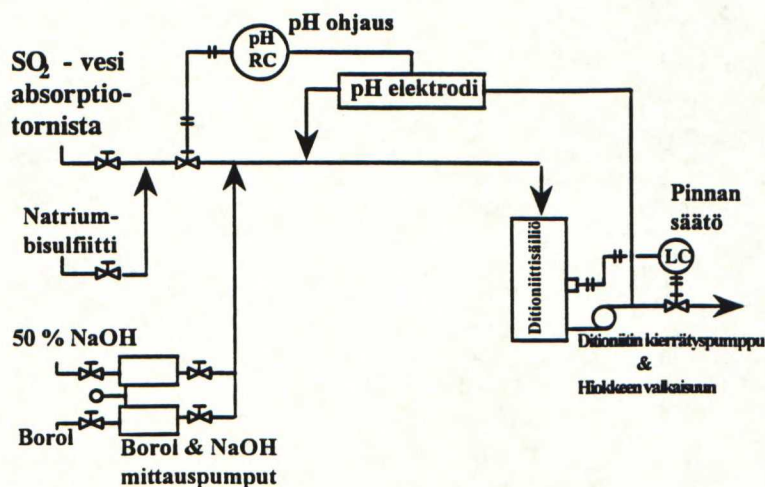


Rikkidioksidin ja natriumhydroksidin sijasta voidaan käyttää natriumbisulfiittia (NaHSO<sub>3</sub>). Optimi-pH reaktiolle on 6,0 - 6,5. Alhaisemmilla pH-arvoilla happamuus lisää ditioniitin hajoamista ja yli 7 pH-arvoilla natriumbisulfiitti muuttuu reagoimattomaksi sulfiitiksi /34/.

Käytännössä tapahtuu myös sivureaktio, joka pienentää reaktion tehokkuutta 10 - 15 %:a /12/:



Ditioniitin valmistus Borolista suoritetaan tehtaalla juuri ennen käyttöä. Borol ja väkevyydeltään 50 %:nen natriumhydroksidi pumpataan reagenttialueelle. pH-mittauksella ja -säädöllä annostellaan rikkidioksidi tai natriumbisulfiitti. Rikkidioksidi pumpataan pienen absorptiotornin kautta reagenttialueelle. Laitteistot voidaan automatisoida pitkälle. Kuvassa 7 on esitetty kaavio ditioniitin valmistamiseksi Borolista /15/.



Kuva 7. Laitteisto ditioniitin valmistukseen Borolista /15/.

Jauheesta liuotetun ditioniitin saanto jää tavallisesti tasolle 70 - 80 % johtuen ilman sekoittumisesta liuokseen. Borolista valmistetun ditioniitin saannoksi on käytännössä saatu 80 - 90 % /15, 35/.

### 6.1.2 Ditioniitin varastointi

Natriumdithioniitti on voimakas pelkistin ja kuiva ditioniittijauhe pitäisi varastoida erillään hapettavista aineista, hapoista ja vedestä. Kastuessaan jauhemainen ditioniitti lämpenee ja voi sopivissa olosuhteissa syttyä palamaan. Ditioniittijauheisiin on yleensä lisätty syttymisherkkyttä vähentäviä aineita /12/.

Borolin sisältämän natriumhydroksidin ansiosta Borol säilyy varastoinnissa erittäin pitkiä aikoja. Borol on voimakkaasti alkalinen ja se on varastoitava erilleen hapoista, koska boorihydridin hajotessa muodostuu vetyä /12, 36/.



Ditioniittiliuos hajoaa ajan kuluessa, joten sitä ei tulisi varastoida kovin pitkiä aikoja. Varastoitaessa ditioniittia voidaan sen säilyvyyteen vaikuttaa liuoksen lämpötilalla, pH:lla ja väkevyydellä /28/.

Parhaiten ditioniitti säilyy lämpötilan ollessa mahdollisimman alhainen ja pH:n korkea. Ditioniitin väkevyyden noustessa sen säilyvyys huononee. Yleisesti ditioniitti valmistetaan 5,0 %:n väkevyyteen /28/.

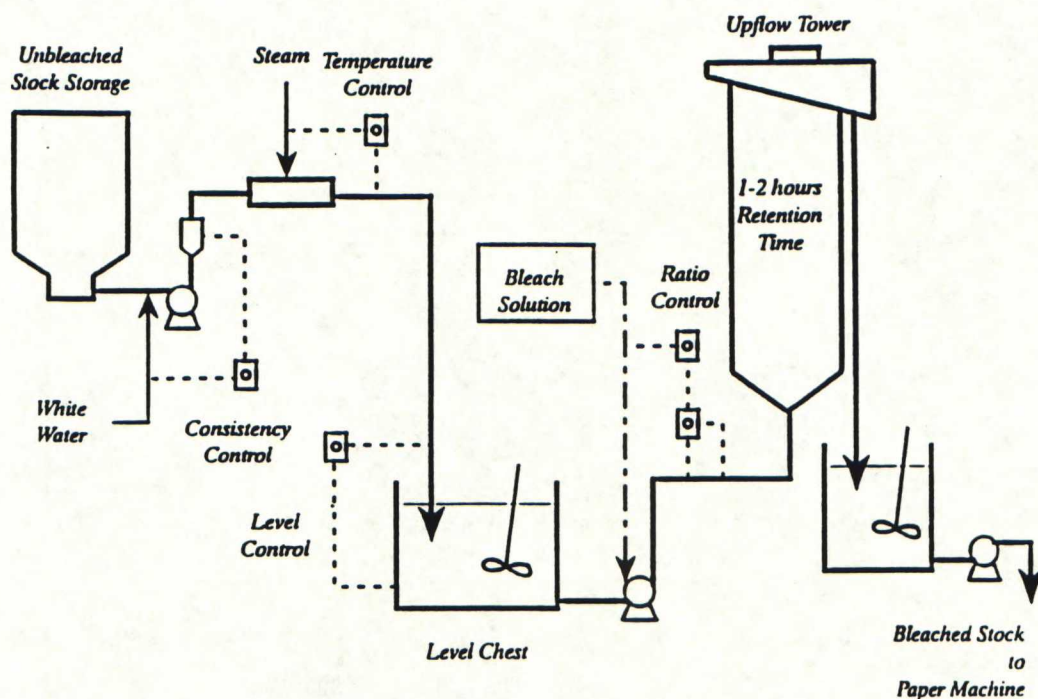
## **6.2 Ditioniittivalkaisumenetelmät**

### **6.2.1 Kyypivalkaisu**

Kyypivalkaisu on menetelmänä yksinkertainen ja helppo suorittaa jo olemassa olevilla laitteistoilla. Hankaluutena kyypivalkaisussa on välttää ilman sekoittuminen massaansa ja siksi sillä on saatu hyvin vaihtelevia tuloksia. Kyypivalkaisu on riittävä valkaisumenetelmä, kun haluttu vaaleuden nousu ei ole kovin suuri /13, 35, 36/.

### **6.2.2 Tornivalkaisu**

Tavallisin tapa ditioniittivalkaisun suorittamiseksi matalassa sakeudessa on tornivalkaisu. Tornivalkaisun kaavio on esitetty kuvassa 8. Ennen valkaisuaineen lisäystä massan lämpötilaa voidaan nostaa höyryn avulla. Valkaisuaine syötetään sekoittajan sisään. Yleensä sekoittajana on pumppu, jonka imupuolelle valkaisuaine syötetään. Valkaisuaineen syötön jälkeen massa pumpataan ylösvirtaustornin alaosaan, jolloin vältetään ilman sekoittumiselta massaansa /12, 37/.



**Kuva 8. Tornivalkaisun kaavio matalasakeuksisessa ditioniittivalkaisussa /37/.**

Tornivalkaisua käytetään myös valkaistaessa keskisakeudessa 8 - 15 %. Massa siirretään pudotusputkesta keskisakeus- eli MC-pumpulla. MC-pumppu edellyttää toimiakseen ilmanpoistoa, joka tehdään erillisellä tyhjöpumpulla. Valkaisuaine voidaan lisätä joko MC-pumpun imupuolelle tai erilliseen kemikaalimikseriin. Valkaistu massa johdetaan ylösvirtaustorniin /38/.

### 6.2.3 Jauhinvalkaisu

Perinteinen matalasakeusvalkaisu on usein riittämätöntä hierteitä käyttäville paperiladuille. Valkaisemalla hierrettä ditioniitin avulla jauhimen sisällä on mahdollista saavuttaa yli 10 vaaleusyksikön nousu ja samalla vetyperoksidiin nähden edullinen valkaisutapa. Yrityksiä valkaista jauhimessa hapettavalla vetyperoksidilla tai pelkistävällä natriumsulfiitilla on tehty, mutta tulokset eivät ole olleet yhtä lupaavia kuin ditioniitilla valkaistaessa. Peroksidilla valkaistessa epäillään huonon tuloksen johtuvan jauhimen korkeasta lämpötilasta ja lyhyestä reaktioajasta. Jauhinvalkaisua ditioniitilla on käsitelty tarkemmin kappaleessa 7 /37, 39, 40/.

### 6.3 Ditioniittivalkaisun olosuhteet

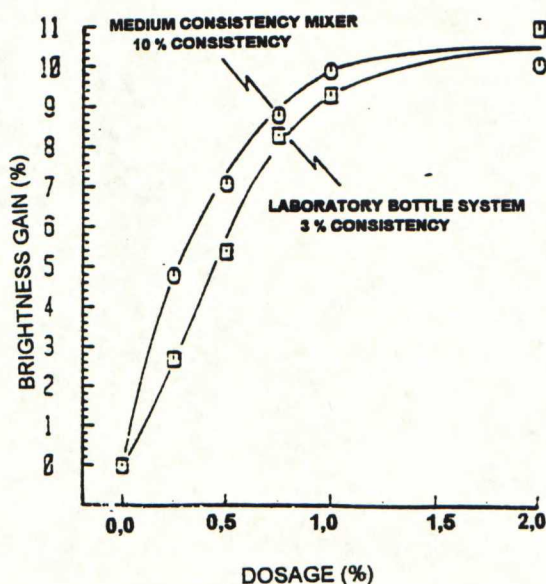
Ditioniittivalkaisun onnistumiselle on edellytyksenä oikein valitut valkaisuolosuhteet. Laboratoriovalkaisuissa on saavutettu maksimissaan 12 ISO %-yksikön vaaleuden nousu. Tuotantomittakaavassa voidaan saavuttaa 7 - 9 ISO %-yksikön vaaleuden nousu. Valkaisutulokseen vaikuttavia olosuhteita ovat massan sakeus, valkaisu-pH, reaktioaika, lämpötila ja valkaisuaineannos. Näistä jokainen vaikuttaa jossain määrin toisiinsa /29/.



### 6.3.1 Massan sakeus

Perinteisesti ditioniittivalkaisu on tehty 3 - 4 %:n sakeudessa. Tätä alhaisemmilla sakeuksilla massa on niin laimeaa, ettei valkaisuaine diffundoidu riittävästi valkaistavien kuitujen pintarakenteeseen, mikä johtaa ditioniitin hajoamiseen ja valkaisutehon heikkenemiseen. Laitetekniikan parannuttua on tullut mahdolliseksi suorittaa valkaisu keskisakeudella 8 - 15 %. Keskisakeuspumppu (MC-pumppu) sekoittaa valkaisukemikaalin tehokkaasti massaan. MC-pumppauksen yhteydessä suoritetaan myös ilmanpoisto massasta, mikä edesauttaa ditioniittivalkaisun onnistumista /29, 41/.

McArthur et al. /41/ tulivat keskisakeusvalkaisuä tutkiessaan siihen tulokseen, että 1 %:n ditioniittiannoksella vaaleuden nousu keski- ja matalasakeudella on sama. Keskisakeusvalkaisu antaa kuitenkin alhaisemmilla ditioniittiannoksilla paremman vaaleuden nousun, mikä alentaa kemikaalikustannuksia. Kuvassa 9 on vertailtu matala- ja keskisakeusvalkaisuä tehokkuutta nostettaessa ditioniittiannosta.

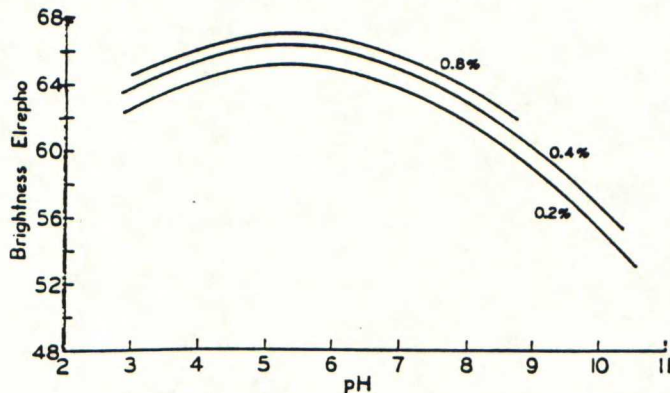


**Kuva 9. Matala- ja keskisakeusvalkaisuä vaaleuden nousuä kehitys ditioniittiannoksen kasvaessa /41/.**

### 6.3.2 Valkaisu-pH

Massan pH on erittäin tärkeä tekijä ditioniittivalkaisussa. Valkaisun optimi-pH on 4,5 - 6,0. Alhaisilla pH-arvoilla vaaleus laskee ditioniitin lisääntyneen hajoamisen vuoksi. Alkalisissa olosuhteissa muodostuu massaa lämmitettäessä uusia ligniinin kromoforeja, joita ditioniitilla ei voida valkaista. Korkeilla pH-arvoilla syntyy enemmän uusia kromoforeja kuin mitä pelkistyy. Massa voi tästä syystä jopa tummua, vaikka ditioniitti on korkeilla pH-arvoilla stabiilimpaa ja sillä on hyvin voimakas pelkistämiskyky /16, 42/.

Kuvasta 10 nähdään optimi-pH:n asettuvan 5 - 6 välille. pH-arvolla yli 7 vaaleus laskee jyrkästi. Optimi-pH ei ole riippuvainen ditioniittiannoksen suuruudesta /42/.

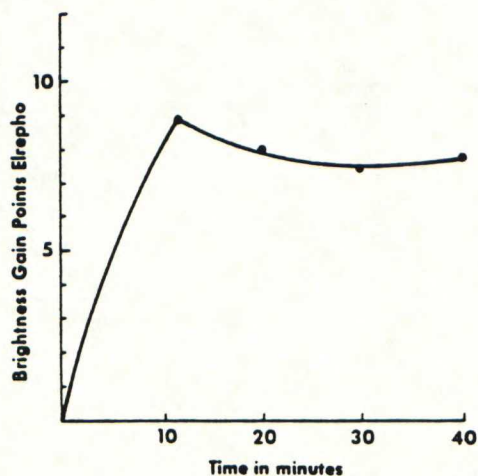


**Kuva 10. pH:n vaikutus massan vaaleuteen eri ditioniittiannoksilla /42/.**

Hiokkeen pH on välillä 4,3 - 5,2, ja laskee ditioniitin lisäyksen jälkeen. Syynä tähän ovat valkaisureaktioissa muodostuneet happamat ryhmät sekä ditioniitin ja hapen reaktioidet. Täten valkaisun tehokkuuden maksimoimiseksi tulisi järjestää massan pH:n säätö ennen valkaisukemikaalin annostelua. Tähän tarkoitukseen voi käyttää esimerkiksi natriumkarbonaattia tai natriumpolyfosfaattia /29, 43/.

### 6.3.3 Reaktioaika

Valkaisuun tarvittava reaktioaika on voimakkaasti riippuvainen massan lämpötilasta. Tymniskin /42/ mukaan  $60^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa valkaistaessa valkaisureaktiot tapahtuvat jo 15 minuutissa. Kuvan 11 tilanteessa valkaisulämpötilana on  $90^{\circ}\text{C}$ , jolloin 95 % valkaisu-reaktioista tapahtuu ensimmäisten 10 minuutin aikana /29/.



**Kuva 11. Vaaleuden nousuun tarvittava reaktioaika  $90^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa /29/.**

McArthur et al. /41/ saivat keskisakeusvalkaisua tutkiessaan reaktioajan vähenemään 5 - 10 minuuttiin. Näin lyhyellä reaktioajalla voi ottaa käyttöön huomattavasti pienempiä reaktiotorneja.

Tavallisesti käytetään 1 - 2 tunnin reaktioaikoja, jolloin ensimmäisten 20 minuutin jälkeen voidaan vielä saavuttaa pieni vaaleuden nousu. Käytettäessä alhaisia lämpötiloja ja korkeita ditioniittiannoksia voi olla tarpeen jopa 4 h reaktioaika /13/.

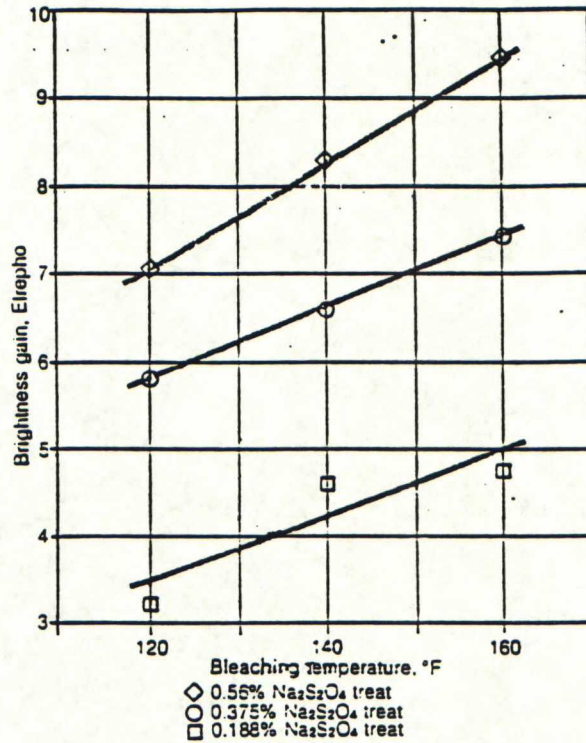


#### 6.3.4 Valkaisulämpötila

Useissa tutkimuksissa on todettu vaaleuden paranevan lämpötilan noustessa. Lämpötila vaikuttaa myös muihin valkaisuolosuhteisiin. Lämpötilan noustessa reaktioiden nopeudet kasvavat voimakkaasti ja vähentävät selvästi tarvittavaa reaktioaikaa. Taloudellisin ja käytännöllisin valkaisulämpötila on 60 - 70°C /10, 16, 29, 36, 41, 42/.

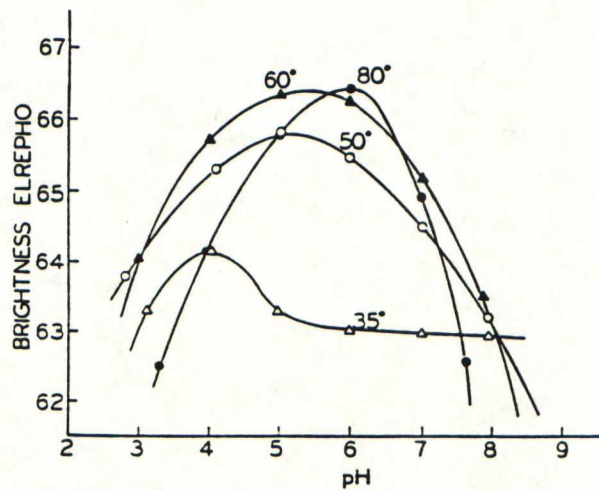
Tredwayn /9/ mukaan matalilla lämpötiloilla, n. 50°C, vaaleuskehitys tapahtuu yhtä nopeasti kuin 65°C:een lämpötilassa. Saavutettu vaaleus on kuitenkin 1,2 vaaleusyksikköä alhaisempi kuin valkaistaessa 65°C:n lämpötilassa. Melzerin /16/ perusteella syy huonompaan valkaisutehoon alhaisilla lämpötiloilla on ditioniitin selvästi heikentynyt kyky eliminoida kromoforeja.

Lämpötilaa nostettaessa hiokkeen kromoforeja pelkistyy huomattavasti enemmän kuin mitä ditioniittia hajoaa. Joycen ja Mackien /29/ mielestä valkaisulämpötilaa voidaan nostaa jopa 90°C :een ilman, että valkaisuteho heikkenisi. McArthur et al. /41/ suosittelevat keskisakeusvalkaisussa käytettävän yli 65°C:n lämpötiloja. Kuvassa 12 on lämpötilan noston vaikutus selvästi havaittavissa kolmella ditioniittiannoksella ja kolmella lämpötilalla 120°F (49°C), 140°F (60°C) ja 160°F (71°C) /36, 42/.



**Kuva 12. Lämpötilan noston vaikutus vaaleuteen kolmella ditioniittiannoksella /36/.**

Lämpötila vaikuttaa myös optimi-pH-alueeseen (kuva 13). Alhaisilla lämpötiloilla optimi-pH on enemmän happamalla alueella, lähellä pH 4. Lämpötilaa nostettaessa optimi-pH-alue nousee ollen 80°C:ssa n. 6. Korkeammilla lämpötiloilla tarvitaan korkeampaa pH:ta stabiloimaan ditioniittia /42/.



**Kuva 13. Hiokkeen vaaleus eri lämpötiloissa ja eri pH-arvoilla valkaistaessa /42/.**

Yleisesti voidaan sanoa yhden vaaleusyksikön kasvun seuraavan jokaisesta 10°C:n lämpötilan noususta. Korkeiden loppuvaaleuksien saavuttamiseksi saattaa korkeiden lämpötilojen käyttö olla hyödyllistä. Valkaisussa käytettävä lämpötila on valittava taloudellisuuden ja valkaistavan massan tyypin perusteella. Nostettaessa valkaisulämpötilaa on huomioitava höyryn kulutuksesta tuleva kustannus ja verrattava sitä kemikaalikustannuksiin /10, 13/.



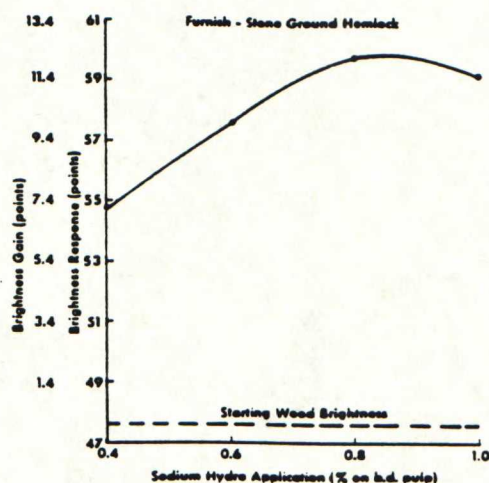
### 6.3.5 Valkaisuaineannos

Valkaisuaine vaikuttaa tehokkaasti jo alhaisilla ditioniittiannoksilla. Annosten noustessa yli 0,5 %:n alkaa vaaleuden nousu hidastua /42/.

Ditioniitin lisääminen tietyn rajan yli ei enää nosta massan vaaleutta, vaan saattaa jopa lopulta vaikuttaa haitallisesti. Yleisesti tällaisena rajana pidetään 1 %:n ditioniittiannosta /29/.

Ditioniittia yliannosteltaessa osa ditioniitista hajoaa. Hajoamistuotteet katalysoivat ditioniitin hajoamista edelleen, jolloin valkaisureaktiot jäävät vähäisemmiksi. Ylimääräinen ditioniitti lisää myös kellertymistä varastoinnissa johtuen kuiduista liuenneesta raudasta. Hajoamisen seurauksena muodostuneet rikkiyhdisteet alentavat kierto-vesien pH:ta ja lisäävät laitteistojen korroosiota /34, 43/.

Kuvasta 14 nähdään vaaleuden kasvavan ditioniittiannoksen kasvaessa 0,8 %:iin asti. Tämän jälkeen nousu pysähtyy ja kääntyy lopulta laskuun /29/.



**Kuva 14. Vaaleuden nousu ditioniittiannosta nostettaessa /29/.**

Haluttuun vaaleuden nousuun tarvittavaa ditioniittiannosta voidaan pienentää optimoimalla muita valkaisuolosuhteita. Nostamalla massan sakeus n. 10 %:iin päästään pienemällä ditioniittiannoksella samaan vaaleuteen. Myös oikealla valkaisu-pH:lla ja lämpötilalla voidaan säästää ditioniittiannoksessa. Erittäin merkittävä ditioniitin kuluttaja on ilmassa oleva happi /36, 42, 43/.

### 6.3.6 Massan ilmapitoisuus

Kirjallisuudessa korostetaan ilman sisältämän hapen haitallista vaikutusta ditioniittivalkaisuun. Ditioniitin hajoamisreaktiot hapen kanssa on esitetty luvussa 4.2.2.

Massan seassa on aina jonkin verran ilmaa. Ilmapitoisuus voi vaihdella välillä 0,25 - 8,0 tilavuus-%. Massassa oleva ilma voidaan jakaa kolmeen tyyppiin /44/:

#### 1. Vapaa ilma:

Pitoisuus yli 0,5 tilavuus-%. Esiintyy suurina kuplina tai vaahtona. Suuri osa poistuu massasta itsestään.

#### 2. Jäännösilma:

Pitoisuus 0,5 tilavuus-% tai sen alle. Esiintyy pieninä kuplina, jotka ovat kiinnittyneinä kuitujen pintaan. Jäännösilma ei poistu itsestään vaan se on poistettava. Jäännösilmalla on suuri merkitys valkaisureaktioissa.

#### 3. Liuennut ilma:

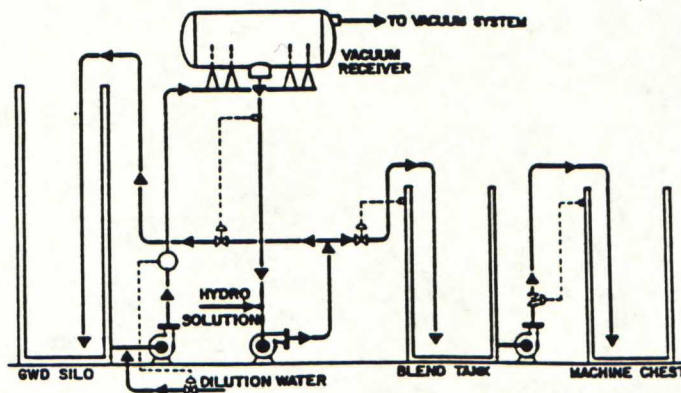
Esiintyy massassa suhteessa ilman liukoisuuteen tietyssä lämpötilassa ja paineessa. Liuennut ilma voi voimakkaan lämpötilan tai paineen vaihtelun vuoksi muuttua jäännösilmaksi.



Ilma voi sekoittua massaan joko fyysisesti tai kemiallisten reaktioiden kautta. Yleisimmin ilma sekoittuu massaan fyysisesti esim.

- kiertovettä ja massaa kierrätettäessä
- pumppujen laippojen tiivisteiden vuotaessa
- kyyppien voimakkaiden turbulenssien vuoksi /45/.

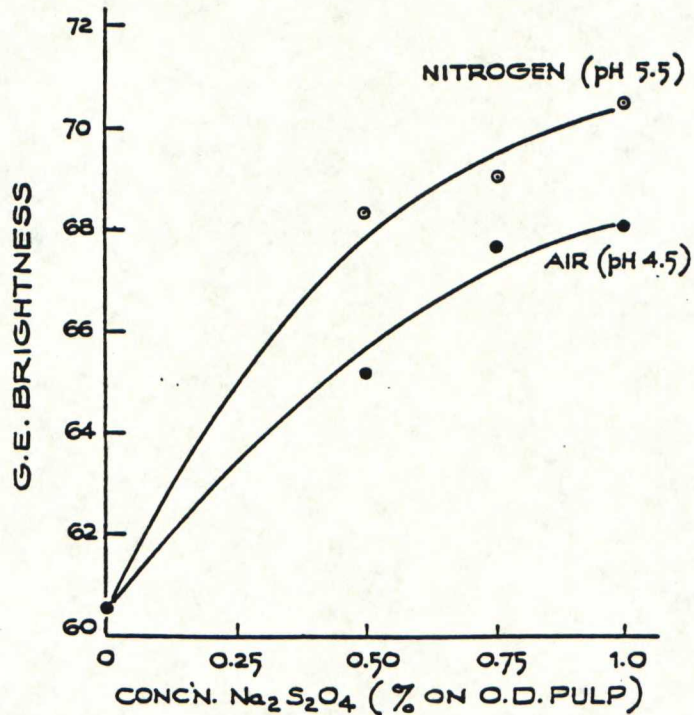
Ilmaa voidaan poistaa massasta kemiallisilla vaahdonpoistoaineilla tai mekaanisilla prosesseilla. Kemiallisilla aineilla voidaan vaikuttaa vaahdon muodostukseen ja poistaa vapaata ilmaa. Niillä ei pystytä vaikuttamaan jäännösilmaan eikä liuenneeseen ilmaan. Fysiko-mekaanisilla prosesseilla voidaan tehokkaasti poistaa kaikki vapaa ja jäännösilma. Niillä voidaan myös poistaa liuennutta ilmaa. Kuvassa 15 on esitetty esimerkki mekaanisesta ilmanpoistosta eräässä hiomossa. Ilma poistetaan ennen ditioniitin lisäystä tyhjösäiliössä /44/.



**Kuva 15. Erään hiomon ilmanpoistolaitteisto ditioniittivalkaisun tehokkuuden parantamiseksi /44/.**

Kuvassa 16 on esimerkki ilman vaikutuksesta ditioniittivalkaisussa; vertailuna on valkaisu tyypiatmosfäärissä. Ilman läsnäollessa vaaleus jää pari vaaleusyksikköä alhaisemmaksi. Hapen haitallisten vaikutusten minimoimiseksi tulisi valkaisu mahdollisimman hyvin estää ilman sekoittuminen varastoinnissa massa. Lisäksi tulisi välttää olosuhteita, joissa tapahtuu hapen diffuusiota massa /22/.



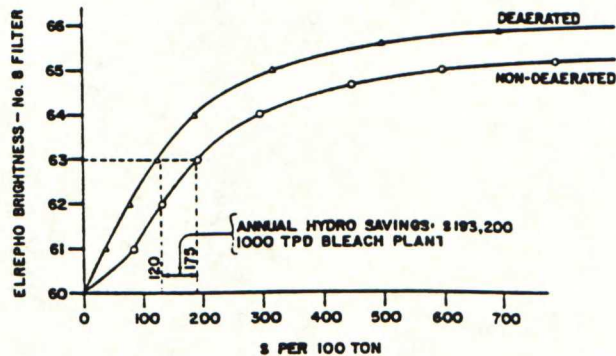


**Kuva 16. Ilman vaikutus ditioniittivalkaisuun.**  
**Valkaisuolosuhteet: sakeus 3 %, 60 min., 60°C,**  
**Kompleksinmuodostajaa STPP: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  1:2 /11/.**

Barton /22/ esittää ditioniittivalkaisun tehokkaaksi suorittamiseksi seuraavia ehtoja:

1. Kaikki mahdollinen ilma poistetaan varastoista ennen valkaisukemikaalien lisääystä. Jos höyryä käytetään, tulisi massasta lämmityksessä vapautuvan hapen poistuminen mahdollistaa.
2. Valkaisukemikaali tulisi sekoittaa massaan nopeasti ja tehokkaasti hapettomissa oloissa.
3. Varastossa massa ei saisi sekoittua ilmaa ennen kuin valkaisureaktiot ovat kuluneet loppuun.

Ilmanpoisto tuo valkaisuun huomattavia etuja. Valkaisukemikaaleja voidaan säästää selvästi ja samalla saadaan suurempi vaaleuden nousu. Ilmanpoistosta saatavaa säästöä esittää kuvan 19 esimerkki. Valkaistaessa hioketta ilmanpoiston kanssa saavutetaan kemikaalikustannuksissa vuodessa n. 32 % säästö verrattuna kustannuksiin, kun ilmanpoistoa ei suoriteta. Kuvan 17 laitteisto maksaa itsensä takaisin 12,5 kuukaudessa. Samalla kemikaaliannoksella saavutetaan ilmanpoiston avulla yhden yksikön verran korkeampi vaaleus /44/.



**Kuva 17. Ilmanpoiston tuoma kemikaalisäästö ja korkeampi vaaleuden nousu eräällä tehtaalla /44/.**

Ilmanpoistolla saavutetaan myös muita hyötyjä /44/:

- pienentynyt sulfaatti-ionikonsentraatio kiertoovesissä
- pienentynyt laitteistojen korroosio, mikä vähentää rauta- ja kupari-ionien määrää kiertoovesissä
- pienentynyt massan kellertyminen, mikä johtuu metallionien pienemmästä määrästä kiertoovesissä
- pienentynyt toksisten ionien pitoisuus kiertovedessä.



## 6.4 Ditioniittivalkaisuun vaikuttavat tekijät

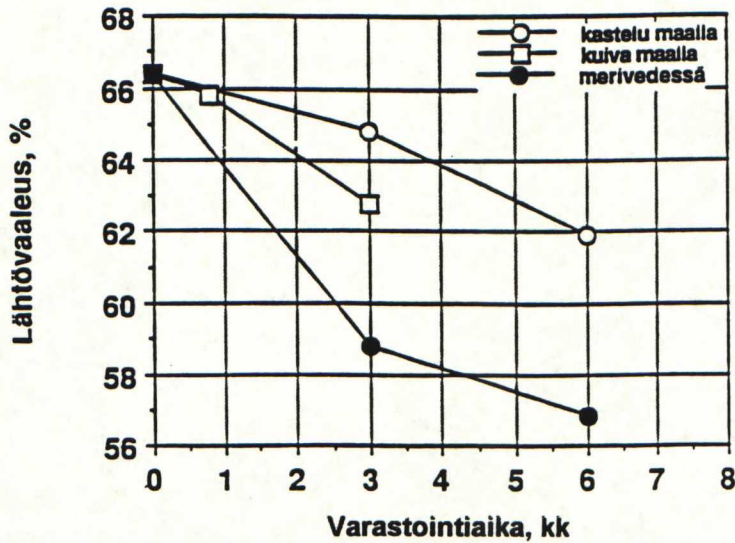
### 6.4.1 Puuraaka-aine

Mekaanisen massan valkaisutulokseen vaikuttaa monta puuraaka-aineesta johtuvaa tekijää: puulaji, kasvupaikka, kasvuolosuhteet, puun ikä, hakkuuvuodenaika, varastointitapa ja varastoinnin kesto aika sekä suojaus mikro-organismeja vastaan /43/.

Puulajilla on suuri merkitys valkaisemattoman massan vaaleuteen. Kaikki puulajit reagoivat ditioniittivalkaisuun jossain määrin. Hitaasti kasvaneen, vanhan puun lähtövaaleus on alhaisempi kuin nopeasti kasvaneen. Vanhalla puulla sydänosan solut eivät kuoltuaan osallistu veden kuljetukseen ja ne muuttuvat värillisiksi. Kevätpuu on kesäpuuta vaaleampaa /19, 29, 46/.

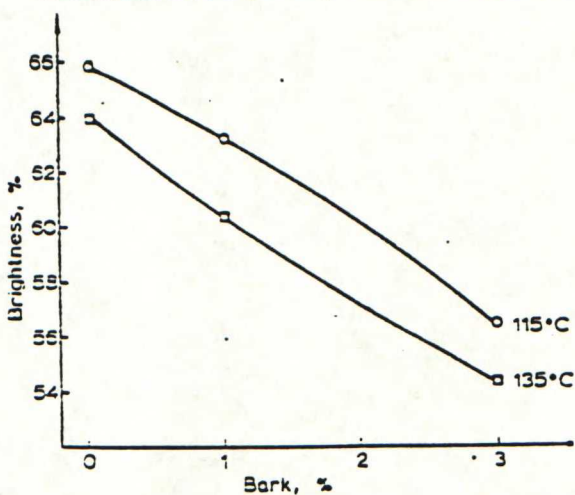
Puun varastointi lisää puun väriä. 3 - 12 kuukauden varastointi voi alentaa puusta saatavan massan lähtövaaleutta 4 - 6 vaaleusyksikköä. Puun varastointi on hieman haitallisempaa kuorellisena kuin kuorettomana. Puun tulisi olla mahdollisimman tuoretta parhaan lähtövaaleuden saavuttamiseksi. Kuvasta 18 nähdään varastointitavan vaikutus painehiokkeen (PGW) lähtövaaleuteen. Merivesivarastointi heikentää selvästi painehiokkeen lähtövaaleutta. Lasku on voimakasta jo varastoinnin alusta lähtien. Maavarastointi ei ole yhtä haitallinen kuin vesivarastointi. Vaaleuden säilyvyyden kannalta paras varastointitapa kuvan perusteella on kastelu maalla. Tällöin ei ensimmäisen kolmen kuukauden aikana ole vaaleutta menetetty kuin yksi prosenttiyksikkö /19, 36, 47/.



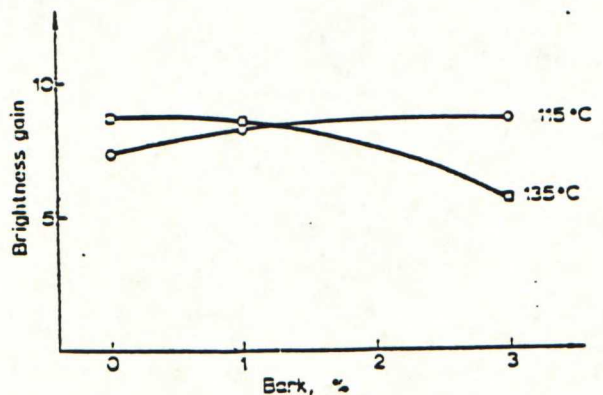


Kuva 18. Varastointitavan vaikutus painehiokkeen lähtövaaleuteen /47/.

Puuraaka-aineen kuoripitoisuuden kasvaessa laskee siitä saatavan massan lähtövaaleus lineaarisesti. Kuoripitoisuuden vaikutus kasvaa kuoren partikkelikoon pienentyessä. Ditioniitti ei valkaise kuorta, jolloin kuoren vaikutus moninkertaistuu. Kuoren läsnäolo lisää myös valkaisemattoman ja ditioniittivalkaistun massan kellertymistä. Kuvissa 19 ja 20 on esitetty kuoripitoisuuden vaikutus valkaisemattoman ja ditioniittivalkaistun kuumahierteen (TMP) vaaleuteen kahdella eri esihöyrytyksen lämpötilalla /48, 49/.



Kuva 19. Kuoripitoisuuden vaikutus valkaisemattoman TMP-massan vaaleuteen /49/.



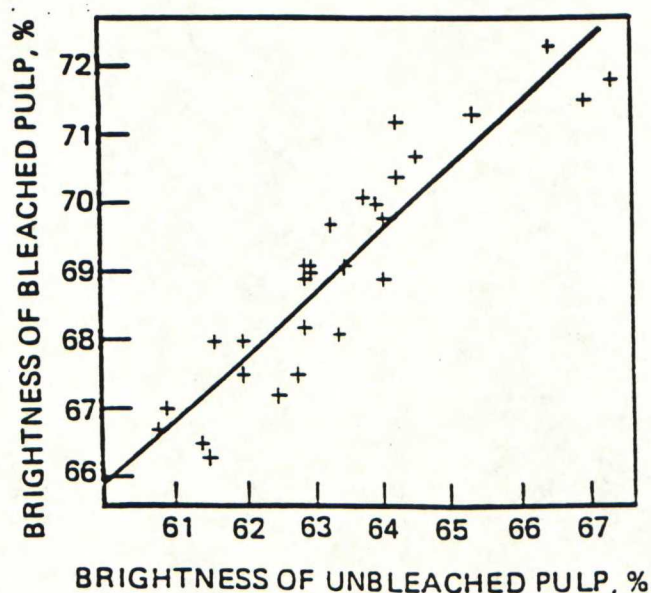
Kuva 20. Kuoripitoisuuden vaikutus ditioniittivalkaistun TMP-massan vaaleuden nousuun /49/.

#### 6.4.2 Valkaisemattoman massan laatu

Tärkein valkaisuun ja loppuvaaleuteen vaikuttava massan laatutekijä on lähtövaaleus. Mekaanisten massojen lähtövaaleudet vaihtelevat hiokkeen (GW) arvosta 65 ISO-% kuumahierteen (TMP) arvoon 57 % /1/

Erot lähtövaaleuksissa johtuvat mekaanisten käsittelyjen eroista. Esimerkiksi kuumahierteen valmistuksessa korkeat lämpötilat yhdessä metallien kanssa lisäävät värillisten kinonien muodostumista. Hiertoprosesseissa puuraaka-aineena käytettävä hake sisältää puupöllejä enemmän kuorta. Hierteellä on myös hioketta alhaisempi valonsirontakerroin, mikä alentaa vaaleutta, vaikka värillisten ryhmien määrä olisikin sama /1, 8/.

Lorås /50/ huomasi korrelaation valkaisemattoman massan vaaleuden ja ditioniittivalkaistun massan vaaleuden välillä (kuva 21). Tuloksen perusteella ditioniittivalkaisu vaikuttaa samalla tavalla riippumatta lähtövaaleudesta.



**Kuva 21. Ditioniittivalkaistun massan vaaleus verrattuna valkaisemattoman massan vaaleuteen /50/.**



Brecht ja Meltzer /51/ tulivat tutkimuksissaan hieman toiseen tulokseen kuin Lorås. Heidän mukaansa massan valmistuksessa käytetyn puun vaaleus on ratkaisevan tärkeä massan loppuvaaleudelle. Hiokkeen valkaistavuus paranee lähtövaaleuden laskiessa. Alhaisemmalla lähtövaaleudella ei kuitenkaan päästä yhtä hyvään loppuvaaleuteen.

### 6.4.3 Prosessivedet

Tehtaiden prosessivesillä on selvä vaikutus valkaisuun. Kiertovesissä olevat epäpuhtaudet ja erilaiset liuenneet ainekset haittaavat valkaisua. Kiertovesien likaantuminen kasvaa vesikiertoa sulkemalla. Tällöin vesissä lisääntyvät raskasmetallipitoisuudet, liunneen ja suspendoituneen orgaanisen aineen määrä sekä veden väri. Nämä tekijät puolestaan

- alentavat valkaisemattoman massan vaaleutta
- huonontavat massan vaalenevuutta
- laskevat valkaistun massan vaaleutta
- huonontavat valkaistun massan vaaleuden pysyvyyttä /52/.

Orgaanisen aineen rikastuminen näkyy kiertoveden kemiallisen hapenkulutuksen, COD-arvon, kasvuna. Orgaaninen aines alentaa hiokkeen lähtövaaleutta ja heikentää sen valkaistavuutta /19/.

Gupta /53/ pitää kiertovesiä merkittävinä rautaionien lähteinä. Taulukosta 4 nähdään kolmen esimerkkitehtaan prosessivesien metallipitoisuuksia. Jokaisen tehtaan vesissä on paljon rautaioneja, mutta kupari ja mangaanipitoisuudet ovat sitä vastoin pieniä.



**Taulukko 4. Kolmen tehtaan prosessivesien rauta-, kupari- ja mangaanipitoisuuksia /53/.**

Metal Ion	Content in ppm			Mean
	Mill No. 1*	Mill No. 2*	Mill No. 3*	
Iron	0.33	0.56	0.40	0.43
Copper	0.03	0.02	0.02	0.023
Manganese	0.02	0.04	0.02	0.027

\* Average of monthly readings for one year

Prosessivesissä on metalli-ionien lisäksi tuorevedestä ja paperinvalmistuksen raaka-aineista peräisin olevia epäorgaanisia ja orgaanisia aineita, jotka ovat osittain sitoutuneina kuituihin ja kiintoainekseen sekä osittain liuenneina ja kolloidaalisesti dispergoituneina kiertovesiin. Erilaiset suolat ja humushapot ovat peräisin tuorevedestä, mutta pääosa aineksesta kulkeutuu järjestelmään raaka-aineiden ja lisäaineiden mukana. Tällaisia ovat suolat ja erilaiset orgaaniset epäpuhtaudet, kuten puun ja selluloosan vesiliukoiset ainekset. Esimerkiksi hiokkeen valmistuksessa n. 5 % puusta liukenee hionnassa kiertovesiin /43/.

Teoriassa vesikierron valkaisu ympärillä pitäisi jakaa kahtia valkaisuutornin kohdalta siten, ettei valkaistun massan joukkoon pääsisi valkaisemattoman massan kiertovesiä. Tämä edellyttäisi yhdellä linjalla kahta vesikiertoa. Samoin korkeaa vaaleutta ajavilla paperikoneilla pitäisi olla oma vesikierto /52/.

#### 6.4.4 Metalli-ionit ja niiden kompleksinmuodostus

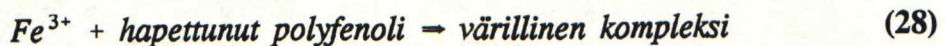
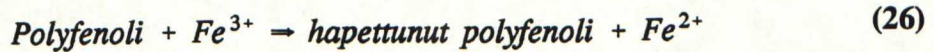
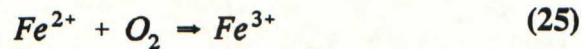
Tiettyjen metalli-ionien, erityisesti rauta-ionien, läsnäolo massassa on haitallista ditioniitivalkaisussa. Mekaaniset massat toimivat heikkoina kationinvaihtajina absorboimalla voimakkaasti rauta-ioneja. Metalli-ionit muodostavat massan kanssa värillisiä komplekseja alentaen vaaleutta ja lisäämällä massojen kellertymistä /11, 54/.

Haitallisin raskasmetalli-ioni on raudan kahden- ja kolmenarvoinen ioni. Read et al. /54/ havaitsivat hiokkeesta raudan lisäksi merkittäviä määriä kuparia ja mangaania. Gupta /53/ totesi tutkimuksissaan raudan, alumiinin, kromin ja nikkelin alentavan massojen vaaleutta. Kalsium ja kupari eivät vaikuttaneet vaaleuteen juuri ollenkaan.

Metalli-ionit voivat olla hiokkeessa massa - metalli-ionikomplekseina tai vapaina metalli-ioneina liuoksessa. Kolmenarvoiset ionit, kuten  $\text{Fe}^{3+}$  ja  $\text{Al}^{3+}$ , muodostavat huomattavasti stabiilimpia komplekseja massan kanssa kuin kahdenarvoiset ionit ja ovat siksi vaikeammin poistettavissa. Noin 80 % raudasta on arvioitu absorboituvan massaan. Osan metalli-ioneista voi poistaa pesemällä massa vedellä. Raskasmetalli-ionit poistuvat kuitenkin tällä menetelmällä huonosti /53, 55/.

Jos rautaioneja ei poisteta massasta ennen valkaisu, voi ditioniitti pelkistää ferri-ionin  $\text{Fe}^{3+}$  ferroioniksi  $\text{Fe}^{2+}$ . Ferroioni voi ilman hapen vaikutuksesta hapettua takaisin ferri-ioniksi ja muodostaa voimakkaasti värillisen fenolisen kompleksin. Samalla ditioniitti hajoaa sivutuotteikseen, eikä osallistu tehokkaasti valkaisuun. Reaktiot etenevät seuraavasti /29/:





Massaan metalli-ionit tulevat pääosin puusta. Puun metallipitoisuus riippuu paljon puun kasvuympäristöstä, esim. maaperästä. Puun kuidutuksessa irtoaa metalli-ioneja. Myös puun mukana tuleva muta voi lisätä metallipitoisuutta /53, 54/.

Tehtaiden kiertovedet ovat merkittävä metalli-ionien lähde. Kiertovedet sisältävät paljon rautaa, mutta selvästi vähemmän mangaania ja kuparia. Jopa puolet massan kokonaisraudasta voi olla lähtöisin kiertovesistä. Metalleja massaan tuovat myös eri tarkoituksiin lisätyt kemikaalit, kuten aluna. Rautaa, kuparia ja kromia voi irrota putkista ja laitteistoista korroosion vaikutuksesta. Taulukosta 5 nähdään hakkeen sisältävän melko paljon rautaa, mangaania ja kalsiumia /53, 54/.



**Taulukko 5. Hakkeen, hiokkeen, sulfiittimassan ja sanomalehtipaperin metallipitoisuuksia /53/.**

Metal ion	Amount ppm in	Chips*	Groundwood**	Ca Base Sulfite at		Newsprint***
				Blowpit	Regulator	
Iron		5.3	38.3	18	27	32
Aluminum		Nil	161	11	558	-
Chromium		Nil	less than 0.1	Nil	Nil	-
Copper		0.14	7.8	3.6	5.3	11
Nickel		Nil	0.75	0.86	0.86	-
Manganese		87	54.7	5.6	13	41
Zinc		6.9	16.1	2.6	3.5	-
Calcium		630	731	1599	529	-
Magnesium		-	104.7	20	48	-
Sodium		-	120.3	19	42	-
Potassium		-	112.7	18	33	-

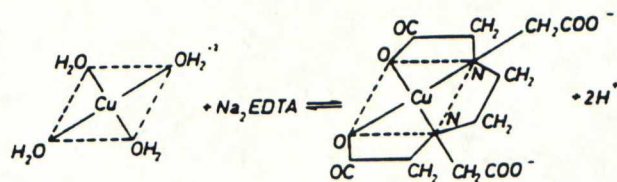
\* Laboratory perfect chips of black spruce (1)

\*\* Average of results of three samples (2)

\*\*\* Average of 28 samples from three CIP mills during the course of one year

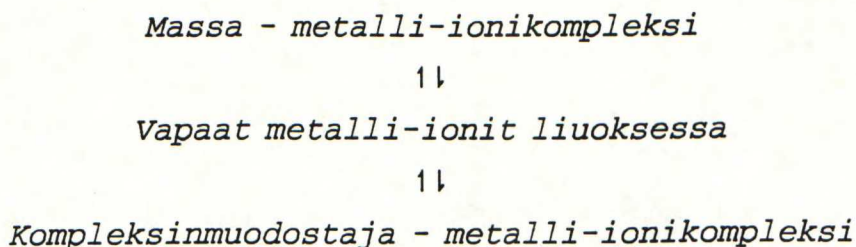
Raskasmetalli-ioneita voidaan poistaa massasta käyttämällä kelatointi- eli kompleksinmuodostaja-aineita. Kompleksinmuodostajia on useita mm. etyleenidiamiinitetraetikkahapon (EDTA), dietyylitriamiinipentaetikkahapon (DTPA), natriumtripolyfosfaatin (STPP), nitrilotrietikkahapon (NTA) ja hydroksietyylietyleenidiamiinitrietikkahapon (HEEDTA) natriumsuolat. Yleisimmin käytetään EDTA:ta ja DTPA:ta. Myös boorihydridin on jossain määrin todettu pelkistävän rauta- ja kupari-ioneja harmittomaan muotoon /10, 56/.

Kuvassa 22 on esitetty kompleksinmuodostajan ja metalli-ionin välisen kompleksin muodostuminen /12/.



**Kuva 22. Kompleksinmuodostuksen reaktiomekanismi /14/.**

Massassa vallitsee tasapainotila metallin eri sitoutumistapojen välillä:



Kompleksinmuodostajan läsnäollessa ei ole pelkästään kyse massa - metalli-ionikompleksin stabiilisuudesta vaan myös kompleksinmuodostaja - metalli-ionikompleksin stabiilisuudesta /55/.

Tärkeä tekijä kompleksinmuodostuksessa on pH. pH-arvon vaihtelu voi vaikuttaa eri tavalla kahden kompleksin stabiilisuuteen. Vaikka pH-arvon vaihtelu vaikuttaisi eri metallien massa-metalli-ionikompleksiin samalla tavoin, ei tilanne ole kompleksinmuodostaja - metalli-ionikompleksin osalta välttämättä näin /55/.

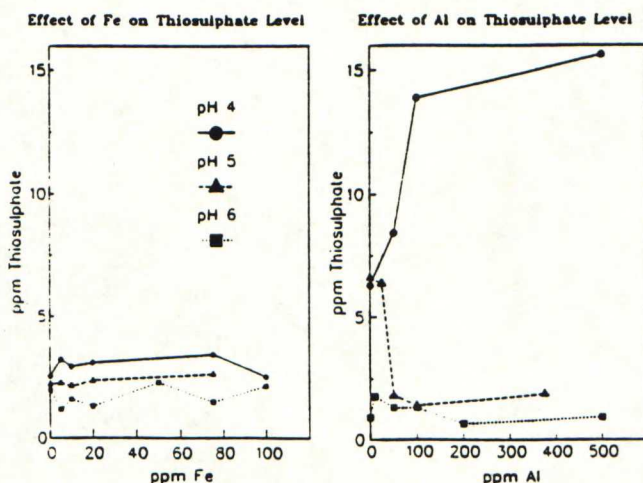
Vaikeimmin poistettaviin kolmenarvoisiin rauta- ja alumiini-ioneihin tehoavat parhaiten tyyppä sisältävät kompleksinmuodostusaineet. Kompleksinmuodostusta tehostaa alhainen pH, jolloin massa - metalli-ionikompleksit tulevat epästabiilimmiksi. Kahdenarvoiset raskasmetallit, kuten kupari, mangaani ja sinkki, on helppo poistaa kaikilla kompleksinmuodostajilla /55/.

Gupta ja Mutton /55/ esittävät kaksi tapaa, joilla kompleksinmuodostajat stabiloivat ditioniittia:

1. Puskuroimalla systeemin pH:n alueelle, jossa ditioniitti säilyy parhaiten.
2. Kompleksoimalla epätoivotut metalli-ionit, jotka katalysoivat ditioniitin hajoamista.



Melzer /25/ puolestaan osoitti tutkimuksessaan, etteivät rauta-ionit ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ja mangaani-ionit ( $\text{Mn}^{2+}$ ) katalysoi ditioniitin hajoamista. Kompleksinmuodostajan käytön parantaessa pelkistävää valkaisua on syyn oletettu olevan osaksi sama kuin peroksidivalkaisussa eli valkaisuaineen stabiilisuuden paraneminen. Kompleksinmuodostajan tehokkuus perustuu ditioniittivalkaisussa kompleksinmuodostaja - metalli-ionikompleksien määrän kasvuun ja sitä kautta pienempään värillisten yhdisteiden määrään valkaistussa massassa. Tämän vuoksi kompleksinmuodostajan annostelu valkaisuaineen joukkoon ei ole välttämätöntä. Myös Bond et al. /27/ tulivat samanlaiseen tulokseen tutkiessaan rauta- ja alumiini-ionien vaikutusta tiosulfaattipitoisuuteen. Metallionien lisäys ei vaikuttanut tiosulfaattipitoisuuksiin (kuva 23).

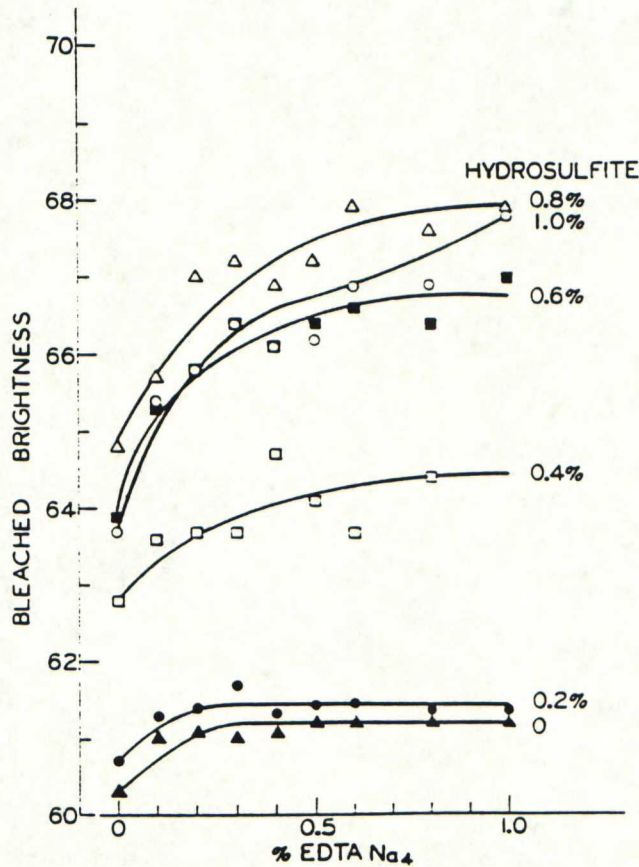


**Kuva 23. Rautaionien ja alumiini-ionien vaikutus tiosulfaattipitoisuuksiin eri pH-alueilla /27/.**

Kompleksinmuodostajan tehokkuus riippuu eniten korvattavien natriumionien määrästä molekyylä kohden. Aineiden kemiallisella rakenteella ei ole kovin suurta merkitystä kompleksinmuodostuskykyyn /55/.



Kuvassa 24 nähdään EDTA:n vaikutus ditioniittivalkaistun massan vaaleuteen. Vaaleus tietyllä ditioniittiannoksella paranee EDTA-annoksen kasvaessa aina 0,5 %:iin kuivasta massasta. Yli 0,5 %:n annokset EDTA:lla eivät merkittävästi paranna vaaleutta /55/.



**Kuva 24. EDTA:n lisäyksen vaikutuksen eri ditioniittiannoksilla valkaistun hiokkeen vaaleuteen /55/.**

Parhaiten kompleksinmuodostajat toimivat annosteltuina ennen valkaisua, jolloin massa voidaan pestä ennen ja jälkeen kompleksinmuodostuksen. Kompleksinmuodostajaa voidaan annostella osaksi myös suoraan valkaisuaineen joukkoon. Käytännöllinen annostelumäärä on 0,2 - 0,5 % kuivasta massasta. Vapaiden metalli-ionien määrää massassa voidaan vähentää annostelemalla kompleksinmuodostajaa ylimäärin /10, 43/.

## 7 JAUHINVALKAISU

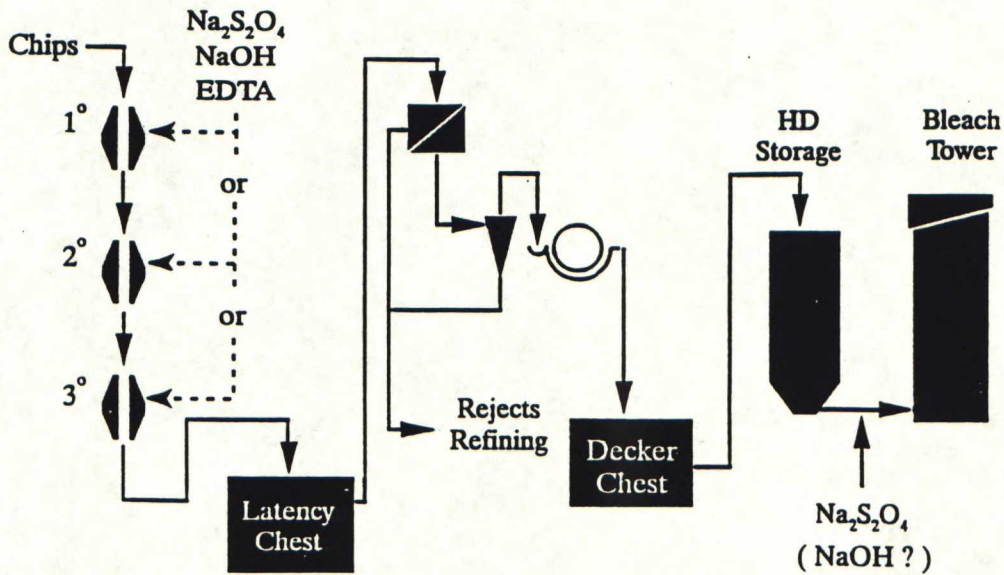
### 7.1 Jauhinvalkaisun suoritus

Jauhinvalkaisu suoritetaan tavallisesti I-vaiheen paineistetussa jauhimessa. Ditioniitti, natriumhydroksidi ja EDTA annostellaan suihkuveden mukana jauhimeen. Jauhinvalkaisua on tutkittu myös toisen vaiheen paineistamattomassa jauhimessa. Tutkimusten mukaan paras valkaisutulos saavutetaan kuitenkin I-vaiheen jauhimessa /37, 57, 58/.

Jauhinvalkaisussa optimoitavia prosessimuuttujia ovat

- valkaisu-pH
- systeemin alkalisuus
- valkaisuaineannos
- kompleksinmuodostajan annos
- reaktioaika /39/.

Kiinteänä osana jauhinvalkaisuun kuuluu toisen vaiheen ditioniittivalkaisu. Tehokkaimmin se suoritetaan perinteisenä tornivalkaisuna. Kuvassa 25 on Morton Internationalin kaaviokuva kaksivaiheisesta jauhinvalkaisusta /37/.



Kuva 25. Kaksivaiheisen jauhinvalkaisulaitteiston kaaviokuva /37/.

## 7.2 Jauhinvalkaisun olosuhteet

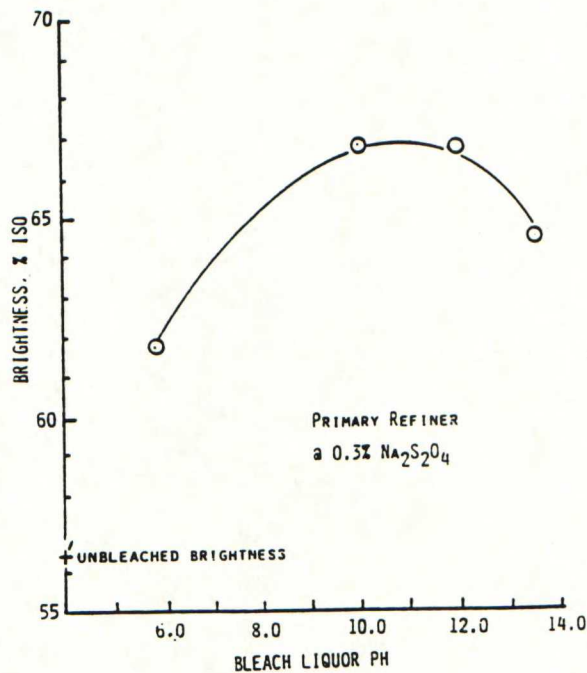
Paineistetuissa hierrejauhimissa on korkea lämpötila, paineesta riippuen 130°C - 150°C välillä. Jauhatus tapahtuu korkeassa sakeudessa (30 - 40 %). Jauhinten sekoituskyky on erittäin suuri. Paineen kohottamiseen käytetty höyry korvaa jauhimessa olevan ilman, mikä on ditioniittivalkaisun kannalta edullista /34, 59/.

Korkeat lämpötilat nopeuttavat ditioniitin reaktioita. Lunan et al. /60/ toteavat korkeiden lämpötilojen kiihdyttävän valkaisureaktioita enemmän kuin ditioniitin hajoamisreaktioita, ja täten parantavan valkaisutehoa. Valkaisureaktio on Edströmin /57/ mukaan jauhimessa niin nopea, ettei ditioniittivalkaisulle tyypillistä reaktiotornia lainkaan tarvita.



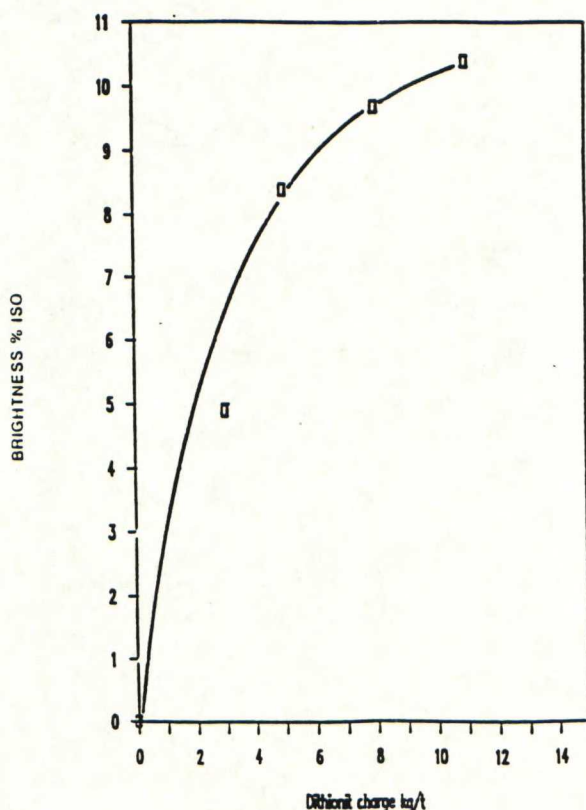
Matalalla sakeudella valkaistaessa on ongelmana saada ditioniitti riittävän hyvin ja nopeasti diffundoitumaan kuituun. Jauhimissa korkea sakeus ja tehokas sekoitus suosivat valkaisukemikaalien nopeaa imeytymistä massaan. Jauhatustilanteessa tapahtuva puun jatkuva fraktioituminen tuottaa uutta kromoforipintaa. Samanaikaisesti nämä kromoforit joutuvat alttiiksi pelkistykselle ditioniitin vaikutuksesta /34, 58/.

Jauhinvalkaisun tehokkuus on riippuvainen ditioniittiliuoksen pH-arvosta. Paras valkaisu-tulos saavutetaan pH:n ollessa välillä 10 - 12 (kuva 26). Natriumhydroksidin lisäys ditioniittiliuokseen neutraloi jauhatuksessa vapautuvia happamia ryhmiä. Ilman neutralointia happamat ryhmät kiihdyttäisivät ditioniitin hajoamista /57, 58/.



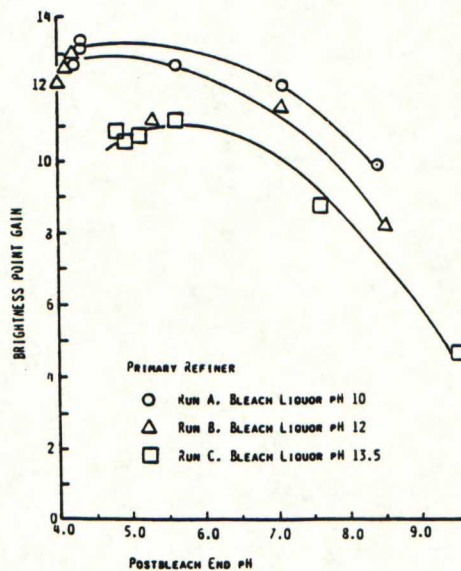
**Kuva 26. Ditioniittiliuoksen pH:n vaikutus vaaleuteen jauhinvalkaisussa /58/.**

Joachimides et al. /58/ saivat maksimivaaleuden nousuksi 10 vaaleusyksikköä 0,5 %:n ditioniittiannoksella. Kokeet oli tehty TMP pilot-laitteistolla. Edström /57/ ilmoittaa TMP-tehtaalla tarvittavan hieman yli 10 vaaleusyksikön nousuun 1,1 %:n ditioniittiannoksen. Tehdasoloissa vaaleuden nousu ei ole yhtä tehokasta kuin pilot-laitteistoilla. Syynä voivat olla hakkeen ja kiertovesien laatu. Lunan et al. /60/ osoitti korkeammilla paineilla saatavan heikommin vaalenevaa massaa. Kuvassa 27 on esitetty vaaleuden nousun kasvavan annokseen 1,1 %:iin asti, mutta alkavan selvästi hidastua 0,8 %:n annostalla.



**Kuva 27. Vaaleuden nousu ditioniittiannoksen muuttuessa jauhinvalkaisussa /57/.**

Tornivalkaisuna suoritettavassa toisessa valkaisu- vaiheessa voidaan saada 2 - 4 yksikköä lisää vaaleutta. Valkaisussa optimi-pH on riippuvainen jauhinvalkaisussa annostellun natriumhydroksidin määrästä. Ditioniittiliuoksen pH-arvon ollessa 10 saadaan toisessa valkaisu- vaiheessa paras valkaisutulos massan loppu-pH-arvolla 5,0. Sopiva ditioniittian- nos tornille on 0,3 - 0,5 % kuivasta massasta. Kuvasta 28 nähdään loppu-pH:n vaikutus jauhinvalkaisussa käytetyn ditioniittiliuoksen eri pH-arvoilla. Vaaleuden nousu pienenee selvästi pH:n ylittäessä 5,5 /58/.



**Kuva 28. pH:n vaikutus toisen valkaisu- vaiheen vaaleuteen jauhinvalkaisussa /58/.**



### 7.3 Jauhinvalkaisun vaikutukset

#### 7.3.1 Jauhimen toiminnot

Nykyaikaisen hiertämön automaattiset ohjausjärjestelmät huolehtivat mm. jauhimen paineista, virtauksista, lämpötiloista, energian ominaiskulutuksista (EOK), sakeuksista ja tuotantomääristä. Ohjausstrategiana on ylläpitää optimaalinen EOK/freeness-suhde. Lisäksi ohjausjärjestelmät tarkkailevat moottorien kuormia, laimennusvesivirtauksia ja syöttöruuvien nopeuksia. Neljän kuukauden ajalta kerätyt tiedot jauhimen toiminnoista jauhinvalkaisun aikana eivät poikenneet normaalista tilanteesta. Taulukossa 6 on rinastettu joitakin jauhimen toimintoja normaalissa ajotilanteessa ja jauhinvalkaisun aikana /37/.

**Taulukko 6. Jauhinvalkaisun vaikutus jauhimen toimintoihin /53/.**

		TARGET	CONVENTIONAL REFINER	REFINER BLEACHED
SPECIFIC ENERGY	(KJ/KG)	[ 4.2]	4.5	4.6
FREENESS	(ml)	[520.0]	573.0	572.2
PREHEATER STEAMING PRESSURE	(kPa)	[180.0]	179.9	179.2
REFINER PRESSURE	(kPa)	[350.0]	352.1	350.6
PRODUCTION (T/D)		[270.0]	257.8	251.1
CONSISTENCY (Z)		[ 41.0]	42.6	42.4

\* Conditions at the primary refiner

### 7.3.2 Jauhinterät

Jauhimen terien toimintaan vaikuttavat monet tekijät, kuten terien muotoilu, metallurgia, eroosio ja korroosio. Kemikaalien annostelu jauhimeen saattaa johtaa vaikeasti liukenevien saostumien syntyyn ja aiheuttaa teräurien tukkeutumisen. Vetyperoksidilla suoritettussa jauhinvalkaisussa yhtenä ongelmana on havaittu silikaattien saostuminen teriin. Kompleksinmuodostajien, kuten EDTA tai DTPA, käyttöä suositellaan ditioniitilla tapahtuvan jauhinvalkaisun yhteydessä estämään saostumista, vaikkei näillä varsinaista valkaisutehon parannusta saataisikaan. Riittävä annos saostumien estämiseksi on jo 0,05 %:n EDTA-annos kuivasta massasta. Natriumtripolyfosfaatin (STPP) sisältämän fosforin on havaittu muodostavan vaikeita saostumia jauhinteriin. Osaan kaupallisista ditioniittijauheista on myös lisätty STPP:tä stabiloimaan ditioniittia, eikä näiden jauheiden käyttöä jauhinvalkaisussa suositella /37/.

Eräässä tehtaassa testattiin kuuden kuukauden ajan jauhinvalkaisun vaikutusta teräikään, eikä haittavaikutuksia havaittu /37/.

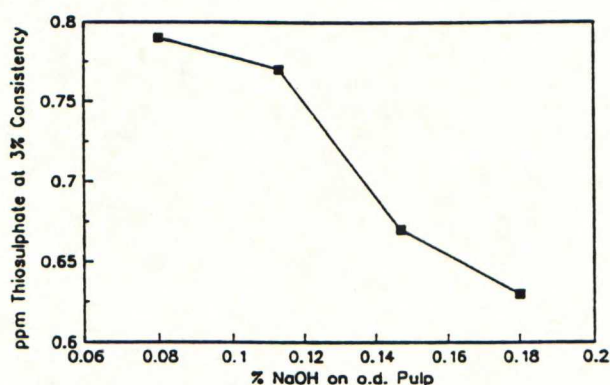
### 7.3.3 Tiosulfaattipitoisuus

Tiosulfaatti on ditioniitin hajoamisreaktion tuote ja yksi suurimmista korroosion aiheuttajista tehtailla /37/.

Eräällä tehtaalla jauhinvalkaisun käyttöönoton jälkeen pieneni TMP:n suodoksen tiosulfaattipitoisuus 63 % ja paperikoneen kiertoveden tiosulfaattipitoisuus 44 %. Tulokseen vaikutti alentunut ditioniittiannos säilytettäessä 60 ISO %- yksikön vaaleustaso massassa /37/.

Bond et al. /27/ huomasivat jauhinvalkaisua tutkiessaan massan suodoksen tiosulfaattipitoisuuden olevan jopa pienempi kuin jauhimeen valkaisuaineen mukana mennyt pitoisuus. Siksi jauhimessa oletetaan tapahtuvan jossain määrin tiosulfaatin hapettumista.

Myös natriumhydroksidin lisäyksen jauhinvalkaisuun huomataan alentavan tiosulfaattipitoisuuksia (kuva 29). Syynä tähän voi olla joko natriumhydroksidin ditioniittia stabiiloiva vaikutus tai sen tiosulfaatin stabiilisuutta heikentävä vaikutus, tai molemmat /27/.



**Kuva 29. Natriumhydroksidin lisäyksen vaikutus tiosulfaattipitoisuuteen jauhinvalkaisussa /27/.**

#### 7.3.4 Massan ominaisuudet

Vertaillen rinnakkaisilta TMP-linjoilta otettuja valkaisemattoman ja jauhinvalkaistun massan näytteitä eivät Munroe et al. /37/ huomanneet merkittäviä eroja massojen märkälujuuksissa.



Kun puolet tutkitusta TMP-massasta oli jauhinvalkaistua, ei opasiteetti eivätkä märkälujuudet olleet muuttuneet. Tilanteen ei uskota muuttuvan, vaikka 100 % massasta olisi jauhinvalkaistua. Taulukosta 7 nähdään valkaisemattoman ja jauhinvalkaistun TMP:n ominaisuuksia viiden kuukauden keskiarvona /37/.

**Taulukko 7. Valkaisemattoman ja jauhinvalkaistun TMP:n ominaisuuksia /37/.**

<u>Pulp Property</u>	<u>Target</u>	<u>Unbleached<sup>1</sup></u>	<u>Refiner Bleached<sup>1</sup></u>
CSF, ml	[125]	123.1	135.1
Wet Web Breaking Length, m	[+230]	222.8	218.5
Elongation, %	[4.5]	5.0	4.8
Sommerville, %	[-0.2]	0.26	0.32
Burst Index, kPa·m <sup>2</sup> /g	[+2.0]	2.20	2.24
Tear Index, mN·m <sup>2</sup> /g	[+8.0]	8.1	8.6
Breaking Length, Km	[+3.6]	4.1	3.9
Bulk, cm <sup>3</sup> /g	[-2.8]	2.8	2.8
Opacity, %	[+97.0]	97.1	96.6

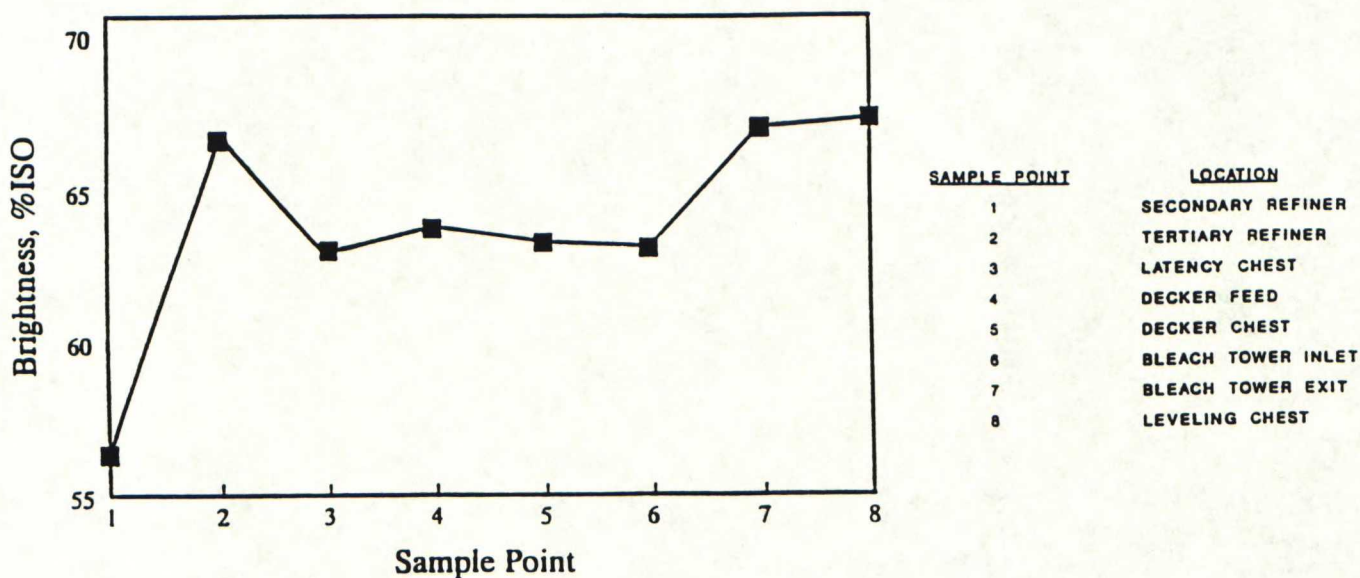
NOTE: 1. Based on five month averages

Natriumditioniitin annostelu ei vaikuta parantavasti massan lujuuksiin eikä jauhinten energian kulutukseen, toisin kuin esikäsittely natriumsulfiitilla ja natriumhydroksidilla. Syyt tähän voivat olla pienet annostelumäärät, eri annostelupaikka tai erilainen reaktiomekanismi; sulfonointia ei ditioniitilla odoteta tapahtuvan /37/.

#### 7.4 Hierreprosessin vaikutus vaaleuteen

Jauhituksen kuumissa olosuhteissa hierteisiin muodostunut latenssi on poistettava sekoittamalla kuumissa yli 60°C oloissa massaa n. 3 %:ksi laimennettuna 30 - 60 minuutin ajan. Tällöin osa saavutetusta vaaleudesta menetetään johtuen ditioniittivalkaisun heikosta stabiilisuudesta. Yksi pääsyy latenssinpoistossa tapahtuvaan reversioon on laimennuksessa käytettyjen kiertovesien epäpuhtaudet /1, 34, 57, 58/.

Vaaleuden kehitys eräällä jauhinvalkaisulaitoksella on esitetty kuvassa 30. Ennen latenssinpoistoa mitattu vaaleuden nousu on 10,3 vaaleusyksikköä. Latenssinpoistossa menetetään 2 - 3 yksikköä. Lajittelun ja pyörrepuhdistuksen läpi vaaleus pysyy muuttumattomana. Toisen vaiheen tornivalkaisu palauttaa latenssinpoistossa menetetyn vaaleuden ja antaa yhden lisäyksikön. Kokonaisvaaleudennousuksi tulee 11 vaaleusyksikköä /37/.

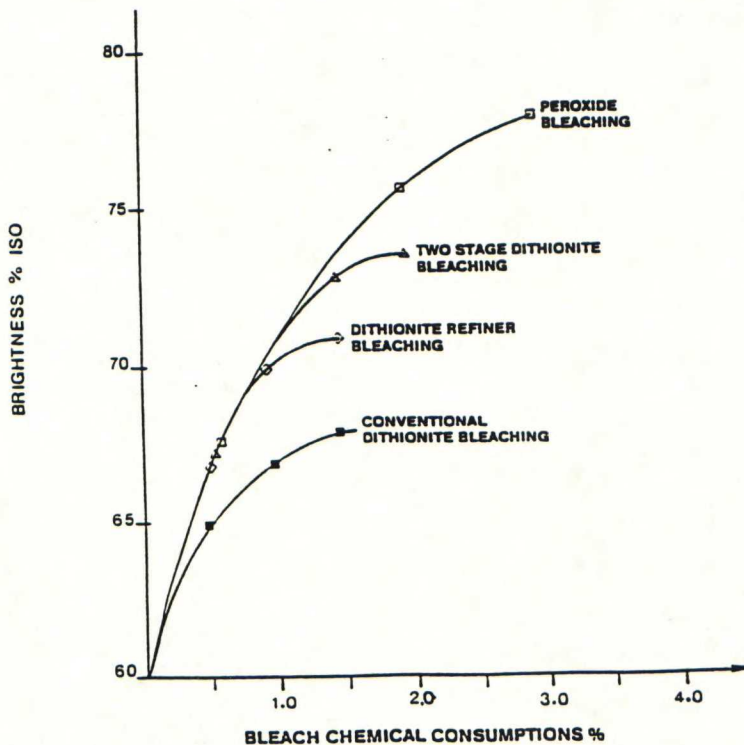


Kuva 30. Vaaleuden kehitys kaksivaiheisella jauhinvalkaisulinjalla /37/.

## 7.5 Jauhinvalkaisun kustannukset

Jauhinvalkaisu ditioniitilla tarjoaa hyvät mahdollisuudet valkaista korkeassa sakeudessa ilman suuria korkeasakeusvalkaisimon investointikustannuksia. Ainoaksi investointikustannukseksi muodostuu melko yksinkertainen valkaisukemikaalin mittaus- ja säätölaitteisto /37/.

Kuvassa 31 on vertailtu eri valkaisumenetelmillä saavutettavia vaaleuksia valkaisuaineenoksen kasvaessa. Peroksidivalkaisulla saavutetaan edelleen selvästi paras lopputulos. Kaksivaiheisella ditioniittivalkaisulla voidaan nostaa vaaleutta 11 - 13 vaaleusyksikköä. Samalla ditioniittianoksella saadaan 3 - 5 vaaleusyksikköä korkeampi vaaleus kuin tavallisella tornivalkaisulla /57/.



Kuva 31. Eri valkaisumenetelmien vertailu /57/.

Erään laskelman mukaan jauhinvalkaisun kemikaalikustannukset tulevat 65 % tonnille massaa halvemmiksi kuin peroksidivalkaisulla nostettaessa vaaleutta n. 11 yksikköä /37/.



## 8 YHTEENVETO

Tärkeimmät ligniinin värillisiä ryhmiä muodostavia kromoforeja ovat karbonyyliryhmät ja kaksoissidokset. Usein ryhmistä tulee värillisiä vasta jonkin kemiallisen käsittelyn yhteydessä.

Mekaanisten massojen valkaisu on luonteeltaan ligniiniä säästävää. Valkaisu voidaan suorittaa joko hapettamalla tai pelkistämällä ligniinin värilliset ryhmät värittömiksi. Pelkistäviä valkaisukemikaaleja ovat mm. natriumboorihybridi ( $\text{NaBH}_4$ ), natriumbisulfiitti ( $\text{NaHSO}_3$ ), natriumhydrosulfiitti ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) ja eräät kationit (uraani<sup>3+</sup> ja kromi<sup>2+</sup>). Yleisimmin käytetty on natriumhydrosulfiitti eli ditioniitti.

Vesiliuoksessa ditioniitti muodostaa natriumbisulfiittia ( $\text{NaHSO}_3$ ) ja natriumsulfoksyalaattia ( $\text{NaHSO}_2$ ). Bisulfiitti on heikko pelkistin eikä se pienestä määrästäan johtuen osallistu jatkoreaktioihin. Sulfoksyalaattia pidetään varsinaisena valkaisevana aineena. Yleisimmin ditioniitin valkaisureaktioksi esitetään kinonisten ryhmien pelkistyminen hydrokinoneiksi.

Ditioniitti on hyvin epästabiili aine. Sulfoksyalaatti-ioni reagoi hapen kanssa nopeasti muodostaen bisulfaattihappoa ( $\text{NaHSO}_4$ ). Bisulfaattihapon vaikutuksesta massaliuoksen pH laskee, mikä katalysoi ditioniitin hapettomia hajoamisreaktioita.

Ditioniitin anaerobiset autokatalyyttiset hajoamisreaktiot ovat aerobisia reaktioita huomattavasti hitaampia. pH:n laskiessa alle 4 alkavat nämä reaktiot nopeutua. Anaerobisen hajoamisreaktion tuotteena muodostuu natriumtiosulfaattia ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), joka jo pienissä pitoisuuksissa aiheuttaa vakavia korroosiohaittoja laitteistoissa.

Edullisinta ditioniitin säilymiselle olisi valmistaa se juuri ennen käyttöä, esim. Borolista, natriumhydroksidista ja rikkidioksidista. Ditioniittiliuoksen säilyvyyttä voidaan parantaa säätämällä pH korkeaksi ja lämpötila alhaiseksi. Korkea liuosväkevyys ja hapen sekoittuminen liuokseen lisäävät ditioniitin epästabiilisuutta.

Ongelmana ditioniittivalkaistulle massalle on sen taipumus jälkikellertyä. Ligniinin rakenne on niin monimutkainen, että useita eri reaktioita voi tapahtua. Yksi pääsyy kellertymiseen ovat fenoliset rakenteet, jotka veden ja hapen kanssa muodostavat värillisiä kinoneja. Jälkikellertymistä aiheuttavat sekä valo- että lämpösäteily. Myös metalli-ionit, erityisesti rauta-ionit, muodostavat fenolien kanssa värillisiä komplekseja. Jälkikellertymistä voidaan torjua säätämällä massan pH valkaisun jälkeen noin 4,5:ksi, kompleksoimalla metalli-ionit sekä välttämällä massan ja veden kosketusta.

Perinteinen ditioniittivalkaisu suoritetaan matalassa sakeudessa (3 - 4 %) tornivalkaisuna ylösvirtaustornissa, jolloin välttyään ilman sekoittumiselta massaan. Heikkoutena matalalla sakeudella valkaistaessa on saada valkaisukemikaalit sekoittumaan tehokkaasti ja homogeenisesti massaan. Tilannetta on parantanut siirtyminen keskisakeusvalkaisuun. Valkaisun pH:n tulisi olla 4,5 - 6,0 ja lämpötilan 50 - 70 °C. Ditioniittiannoksen maksimina pidetään 1,0 %:n annosta kuivasta massasta. Valkaisuaineen tulisi antaa reagoida 40 - 60 minuuttia jäännösditioniitin minimoimiseksi. Tornivalkaisulla voidaan parhaimmillaan saavuttaa 8 - 9 ISO %-yksikön vaaleuden nousu.

Valkaisuun vaikuttavat myös puuraaka-aine ja tehtaiden kiertovedet. Erityisesti haittaa on metalli-ioneista, joiden haittavaikutuksia tulisi pienentää käyttämällä kompleksinmuodostajia, esimerkiksi EDTA:ta.

Suurta mielenkiintoa on herättänyt ditioniittivalkaisu jauhimen sisällä. Jauhinvalkaisussa yhdistyvät hapettomuus, korkea lämpötila, korkeat sakeudet ja tehokas sekoitus. Jauhatuksessa jatkuvasti esiin tuleva uusi kromoforipinta joutuu välittömästi pelkistykseen kohteeksi. Jauhinvalkaisussa ditioniittiliuoksen pH on nostettava alkaliseksi neutraloimaan jauhatuksessa vapautuvia happamia ryhmiä.



Jauhinvalkaisun on todettu selvästi pienentävän muodostuvia tiosulfaattipitoisuuksia. Sen ei ole havaittu vaikuttavan juuri ollenkaan jauhimen toimintoihin, terien ikään eikä massan laatuominaisuuksiin.

Jauhinvalkaisuun liittyy oleellisesti toisen vaiheen valkaisu ditioniitilla esim. tornivalkaisuna. Jauhimesta parhaimmillaan saavutetusta 10 - 11 vaaleusyksikön noususta menetetään 2 - 3 yksikköä prosessin myöhemmissä vaiheissa, pääosin latenssinpoistossa. Tornilla saadaan palautetuksi menetetyt 2 - 3 yksikköä ja saadaan mahdollisesti pari lisäyksikköä. Kokonaisvaaleuden nousuksi tulee 11 - 13 vaaleusyksikköä, joka on selvästi tornissa suoritettavaa ditioniittivalkaisua enemmän. Kaksivaiheinen ditioniittivalkaisu kilpaileekin peroksidivalkaisun kanssa. Kustannuksiltaan kaksivaiheinen jauhinvalkaisu on moninkertaisesti peroksidivalkaisua halvempaa.



# ***Kokeellinen osa***



## 9 TYÖN TAVOITE

Alkuvuodesta 1994 Kirkniemen Paperitehtaalla aloitetaan PK 1:llä uuden paperilaadun, FCO (Film Coated Offset), valmistus. Sen mekaanisina massoina käytetään hioketta ja painehierrettä. Hierrejauhatuksessa syntyy tunnetusti hioketta tummempaa massaa. Massaseoksessa hierre vaikuttaa voimakkaasti kokonaisvaaleuteen. Kirkniemessä hierre valkaistaan tornissa ditioniitilla. Tulevaisuudessa hierteen nykyinen vaaleustaso ei välttämättä ole riittävä uudelle paperilajille.

Työn tarkoituksena oli selvittää mahdollisuuksia hierteen vaaleustason nostoon kaksivaiheisella ditioniittivalkaisulla. I-vaiheen valkaisumenetelmänä tutkittiin ditioniittivalkaisua jauhimessa. Toisena vaiheena käytettiin olemassaolevaa tornivalkaisulaitteistoa. Työssä pyrittiin löytämään optimiolosuhteet jauhinvalkaisun suorittamiseksi Kirkniemen painehiertämössä. Työssä selvitettiin myös jauhimessa saavutettava maksiminousu vaaleudelle. Kaksivaihevalkaisun suorittamiseksi etsittiin oikeat olosuhteet toisen vaiheen valkaisulle ja pyrittiin selvittämään hierteen vaaleudelle saatava kokonaisnousu.

Koska ditioniittivalkaistun massan vaaleuden säilyvyys on huono, pyrittiin myös selvittämään keinoja vähentää massanvalmistusprosessin aikana tapahtuvaa vaaleuden laskua. Erityisen huomion kohteena oli latenssinpoisto, joka on vaaleuden säilyvyyden kannalta kriittisin.

## 10 PAINEHIERTÄMÖN LAITTEISTOT

Kirkniemessä valmistetaan painehierrettä (PRMP) noin 120 tonnia vuorokaudessa yhdellä hierrelinjalla. Jauhatus tapahtuu kolmessa vaiheessa, joista kaksi ensimmäistä on paineistettuja ja kolmas atmosfäärinen. Ensimmäisen vaiheen jauhimia on kaksi ja toisen vaiheen jauhimia yksi. Kolmannen vaiheen jauhimia on kolme kappaletta. Valmistettavan painehierteen prosessi poikkeaa kuumahierteen (TMP) prosessista siinä, ettei haketta esilämmitetä höyryllä. Liitteessä 1 on esitetty hiertämön virtauskaavio ja osoitettu näytteenottopaikat.

Jauhatuksen jälkeen herteestä poistetaan latenssi, jonka jälkeen se lajitellaan ja puhdistetaan. Lajittelu on kaksivaiheinen sarjakykentäinen painelajittelu. Pyörrepuhdistus suoritetaan neljässä vaiheessa. Rejekti ohjataan omaan rejektinkäsittelyyn, josta hyväksytty jae käytetään Paperikone 1:llä. Hierre saostetaan 8 - 10 %:n sakeuteen, jonka jälkeen se valkaistaan MC-pumpulla ja syötetään ylösvirtaustorniin. Varastointi tapahtuu keskisakeudessa 1000 m<sup>3</sup> varastotornissa, josta se pumpataan PK 1:n massaksi.

Kiertovesijärjestelmä Kirkniemessä on hyvin yhtenäinen. Hiertämön kiertovesi saa täydennyksensä hiomon kiertovedestä. Hiomon vesijärjestelmä on puolestaan yhteydessä molempien paperikoneiden kiertovesijärjestelmiin. Ajettaessa PK 2:lla Galerie Brite -paperilaatua tulee hiertämön kiertovesiin paljon kalsiumia. Kalsiumin on havaittu saostuvan hierrejauhimien teriin. Tämän välttämiseksi hierrejauhimien terävesinä käytetään raakavettä. Raakaveteen ei laiteteknisistä syistä voida annostella kompleksinmuodostajaa, jolloin jauhatustapahtumassa puusta vapautuvia metalli-ioneja ei kompleksoida. Hiomolta tulee hiertämön kiertovesiin myös jäännösperoksidia, joka pyrkii muuttamaan kiertovesien olosuhteita hapettaviksi.



Latenssinpoistoon käytettävä laimennusvesi pumpataan kiertovesisäiliöstä eri pumpulla kuin jauhimien terävesi. Työn aikana kompleksinmuodostajan annostelua muutettiin siten, että vaihtoehtoisesti kompleksinmuodostaja voitiin annostella joko suihkuvesilinjaan tai suoraan kiertovesisäiliöön.

### 10.1 Koeajolaitteisto

Diplomityötä varten hiertämöön rakennettiin jauhinvalkaisulaitteisto (liite 2). Ditioniitti syötettiin molempien I-vaiheen jauhimien terävesien sekaan juuri ennen jauhimia. Ditioniitti valmistettiin liettämöllä boorihydridistä, rikkidioksidista ja natriumhydroksidista pH-arvoon 6 ja liuosväkevyyteen 5 %. Liettämöltä ditioniitti pumpattiin hiertämöllä olevaan välisäiliöön. Ennen välisäiliötä ditioniitin pH:ta säädettiin natriumhydroksidilla (NaOH) putkireaktorissa. Putkireaktorissa oli pH-anturi, jonka avulla säädettiin NaOH:n virtausta ditioniitin sekaan. Välisäiliöstä pH-säädetty ditioniitti pumpattiin I-vaiheen jauhinten terävesiin.

Ditioniitti annosteltiin virtausmittareiden avulla jauhimiin suhteena tuotannon määrään. Ohjausjärjestelmälle syötettiin ditioniitin väkevyyys ja haluttu ditioniittiannos suhdelukuna jauhimen tuottamasta kuivasta massasta. Jauhinten tuotannot järjestelmä laski hakkeen syöttöruuvien nopeuksista. Näiden tietojen avulla järjestelmä annosteli suhteen edellyttämän määrän 100 %:sta ditioniittia jauhimiin.

Jauhinvalkaisulaitos oli hyvin instrumentoitu, ja ditioniitin annostelu jauhimiin tapahtui täysin automaattisesti.

## 11 KOKEET JA NIIDEN SUORITUS

### 11.1 Jauhinvalkaisu

Jauhinvalkaisu on osoittautunut potentiaalisesti keinoksi saavuttaa ditioniitilla yli 10 vaaleusyksikön nousu. Morton Internationalin Kirkniemessä suorittamien kokeiden pohjalta pyrittiin löytämään optimiolosuhteet jauhinvalkaisun suorittamiseksi ja vaaleuden nousun maksimoimiseksi /61/.

Kokeet suoritettiin tehdasmittakaavaisina Kirkniemen paperitehtaan painehiirtämössä.

Koeajot aloitettiin esikokeella, jonka muuttujina olivat ditioniittiannos ja ditioniittiliuoksen pH. Molemmille muuttujille valittiin parametreiksi pieni ja suuri arvo. Kolmas piste otettiin näiden välistä. Ditioniittiliuoksen pH-arvolle käytettiin aluetta 6 - 12 ja ditioniittiannokselle 0,3 % - 1,2 %.

Kukin annos ajettiin jokaisella liuos-pH-arvolla. Referenssipisteenä oli valkaisematon massa. Koepisteitä oli 10 kpl.

Virtausmittareiden mitta-alueiden takia ei aluksi voitu ajaa suurempia ditioniittiannoksia kuin 1,2 %. Mitta-alueiden laajennuksen jälkeen ajettiin lisäksi kaksi koepistettä 1,4 %:n ditioniittiannoksella ditioniittiliuoksen pH-arvojen ollessa 8 ja 12.

Esikokeiden pohjalta laadittiin uusi suunnitelma, jossa parametrien alueita tarkennettiin ditioniittiliuoksen pH-arvolle välille 9 - 11 ja ditioniittiannokselle 0,9 % - 1,1 %:iin

Kokeiden aikana EDTA-annos oli 0,3 % kuivasta massasta, ja annostelupaikkana oli suihkuvesilinja. Jauhinvalkaistusta massoista mitattiin ISO-vaaleudet ja pH-arvot.



### 11.1.1 Laboratoriokokeet

Latenssinpoisto hierteestä osoittautui haitalliseksi jauhinvalkaistun hierteen vaaleudelle. Vaaleus laski 1 - 2 %-yksikköä latenssinpoiston aikana. Koska kompleksinmuodostaja annosteltiin jauhinvalkaisukokeissa suihkuvesilinjaan, oli todennäköistä, ettei latenssinpoiston laimennukseen käytetyn kiertoveden metalli-ionit tulleet riittävästi kompleksoiduksi. Kompleksinmuodostuksen riittävyyden toteamiseksi ja kompleksinmuodostuksen parantamiseksi suoritettiin laboratoriossa kuumahajotuskokeita standardin SCAN-M 10:77 mukaisesti.

Laboratoriossa suoritettavia kuumahajotuskokeita varten hierrettä jauhinvalkaistiin 1,2 %:n ditioniittiannoksella. Ditioniittiliuoksen pH oli 9. Kuumahajotettava hierre otettiin III-vaiheen jauhatuksen jälkeen. Kuumahajotuksessa käytettiin laimennusvetenä hiertämön kiertovettä, jotta nähtäisiin kiertoveden metalli-ionien kompleksoinnin vaikutus vaaleuteen. Kiertoveden lämpötila oli n. 75°C.

Ensimmäisessä koesarjassa testattiin kiertovedessä olleiden metalli-ionien kompleksoinnin riittävyyttä. Normaali 0,3 %:n EDTA-annos suihkuvesilinjaan oli käytössä koko ajan. Kiertovesi otettiin kuumahajotukseen kiertovesisäiliöstä.

Juuri ennen kuumahajotusta kiertoveteen annostellun EDTA:n määrät olivat välillä 0 - 1 % kuivasta massasta.

Välittömästi kuumahajotuksen jälkeen valmistettiin vaaleusarkit, jotka kuivatettiin tyhjiökuivaimella.

Toisessa koesarjassa EDTA-käsiteltyyn kiertoveteen lisättiin ditioniittia juuri ennen kuumahajotusta. Tarkoituksena oli tutkia, voisiko ditioniitin annostelulla kiertoveteen parantaa vaaleuden säilyvyyttä latenssinpoistossa.

Ditioniittiannokset vaihtelivat välillä 0 - 1 % kuivasta massasta.

## 11.2 Kaksivaihevalkaisu

Kaksivaiheisessa ditioniittivalkaisussa on yhdistetty jauhinvalkaisu ja tornivalkaisu. Kaksivaihevalkaisulla pyrittiin maksimoimaan hierteelle saavutettava vaaleus ja osoittamaan kaksivaihevalkaisun paremmuus tornilla suoritettavaan yksivaihevalkaisuun nähden. Samalla pyrittiin osoittamaan, ettei peroksidivalkaisu ole ainoa valkaisuvalintoja tavoiteltaessa yli 10 vaaleusyksikön nousua mekaanisille massoille.

Ensimmäisissä kaksivaihevalkaisun koepisteissä ditioniittiannos jauhimessa oli 0,9 %. Tornille annosteltiin 0,2 %, 0,35 % ja 0,5 % ditioniittia.

Vertailun vuoksi suoritettiin yksivaiheisia tornivalkauksia ditioniittiannoksilla 0,2 - 1,1 %.

Lopuksi ajettiin pari koepistettä ditioniittiannoksen jauhimeen ollessa 0,6 % ja 1,2 %. Ditioniittiannokset torniin olivat 0,2 % ja 0,4 %.

Näytteet otettiin seitsemästä eri kohdasta hierrelinjaa, jotta nähtäisiin vaaleuden kehityminen prosessissa. Näytteenottopaikat on esitetty liitteessä 1.



### 11.3 Määritysmenetelmät

#### 11.3.1 Ditioniittiliuoksen väkevyys

Ditioniitti valmistettiin liettämöllä boorihydridistä, NaOH:sta ja rikkidioksidista väkevyyteen 5,0 %. Ditioniittiliuoksen pH oli 6. Jauhinvalkaisukokeissa pH-arvoa nostettiin väkevyydeltään 28 %:sen NaOH:n avulla. Koska ditioniittiliuokseen lisättiin NaOH-liuosta, haluttiin tarkistaa kuinka paljon ditioniittiliuoksen väkevyys laskee.

Ditioniittiliuoksen hydrosulfiittipitoisuus määritettiin jodometrisellä titrauksella kahdesta rinnakkaismäärityksestä. Menetelmä on esitetty liitteessä 3.

#### 11.3.2 Massan vaaleus ja pH

Jauhinvalkaisu ei merkittävästi vaikuta jauhimen toimintoihin eikä muihin ominaisuuksiin kuin vaaleuteen /58/. Siksi massasta tutkittiin ainoastaan vaaleus ja pH. Koeajojen aikana vaaleusarvot tarvittiin nopeasti. Koska laboratorioarkkien valmistus olisi vienyt paljon aikaa, päätettiin vaaleusmittaus tehdä laboratorioarkkien sijaan vaaleusarkeista.

Vaaleusarkkien valmistus on selostettu liitteessä 4.

Kuivatuista vaaleusarkeista mitattiin suodattimella R457-vaaleus Elrepho 2000 - värimitarilla standardin SCAN-C 11:75 mukaisesti.

Jauhinvalkaisun aikana otetuista III-vaiheen jauhatuksen ja latenssinpoiston jälkeisistä näytteistä mitattiin myös pH. Mittauksen tarkoituksena oli varmistua, ettei ditioniittiliuos nosta massan pH:ta alkaliselle puolelle jauhatuksessa, ja siten vaikuta massan saantoon ja laatuun.

### 11.3.3 Kiertovesien metallipitoisuus

Kaksivaihevalkaisujen aikana mitattiin päivittäin hiertämön kiertovesien rauta- ja mangaani-ionipitoisuudet. Mittaus suoritettiin atomiabsortiospektrofotometrillä (AAS).

AAS:llä saatava arvo kuvaa kiertovedessä vapaana ja sitoutuneena olevaa metallipitoisuutta. Matalalla pitoisuusarvolla voidaan metalli-ionien olettaa muodostaneen komplekseja massan kanssa, eivätkä siksi kierrä vesien mukana. Tämä voi johtaa vaaleuden laskuun. Korkea arvo taas kuvaa metalli-ionien kompleksinmuodostuksen hyvää onnistumista.

## 12 TULOKSET

### 12.1 Hierteen lähtövaaleus

Massan lähtövaaleus vaikuttaa merkittävästi saavutettavan vaaleuden nousuun ja loppuvaaleuteen. Lähtövaaleudet mitattiin valkaisemattomasta hierteestä III-vaiheen jauhatuksen ja latenssinpoiston jälkeen. Yhdeksänä eri päivänä otettujen rinnakkaismääritysten tulokset olivat:

ISO-vaaleus: III-vaiheen jauhatuksen jälkeen %		ISO-vaaleus: Latenssinpoiston jälkeen %	
Keskiarvo Keskihajonta		Keskiarvo Keskihajonta	
64,1	0,41	64,2	0,49



Valkaisemattoman hierteen vaaleus ei laskenut latenssinpoiston aikana.

Käytetty hake aiheuttaa vaihtelua lähtövaaleuteen. Kuorimon pöllilinjalla on hakku, jolla osa hiertämön käyttämästä hakkeesta tehdään. Loppuosa käytettävästä hakkeesta tuodaan tehtaan ulkopuolelta. Kuorimolla valmistettu hake on tuoretta ja lähes kokonaan kuoretonta. Jos käytetystä hakkeesta suuri osa on omaa haketta, saadaan selvästi parempi lähtövaaleus.

Lähtövaaleuteen vaikuttaa myös jauhinten terävetenä käytetty vesi. Koeajoissa terävetenä oli raakavesi, jonka sekaan ei annosteltu kompleksinmuodostajaa. Puusta vapautuneet metalli-ionit ovat saattaneet muodostaa komplekseja massan kanssa ja alentaa massan lähtövaaleutta.

## 12.2 Ditioniittiliuoksen väkevyys

Ditioniittiliuoksen väkevyyttä mitattiin jauhinvalkaisun optimoinnin aikana ditioniittiliuosten pH-arvoilla 8, 9, 10, 11 ja 12, jotta ditioniittiannosta laskettaessa saataisiin oikea määrä ditioniittia annostelluksi jauhimeen. Kun saatuja arvoja verrattiin pH-arvoon 6 valmistetun ditioniittiliuoksen väkevyyteen, ei eroa tullut keskimäärin kuin 0,1 %-yksikköä riippumatta liuoksen pH-arvosta. Käytännössä ero on niin pieni, ettei pH-arvon nostoa tarvitse huomioida ditioniittia annosteltaessa.

Ainoastaan yhdessä kokeessa ditioniittiliuoksen väkevyys laski 0,7 %-yksikköä. Mittauksen aikana oli ditioniittiannos alhainen, ja ditioniitin välisäiliön pinta oli korkealla. Todennäköisesti ditioniitti viipyi säiliössä niin kauan, että hajoamista pääsi jo tapahtumaan.

Valmistetun ditioniitin väkevyys vaihteli välillä 4,4 - 4,8 %. Tavoitetta (5,0 %) alhaisemmat väkevyydet johtuivat ditioniitin pienestä kulutuksesta, jonka seurauksena ditioniitin valmistusprosessi ei ollut täysin vakaa.

Kaksivaihevalkaisua suoritettaessa ei ditioniittiliuoksen väkevyyttä pH:n noston jälkeen mitattu. Kaikissa kokeissa käytettiin ditioniittiannoksen laskemisessa väkevyyttä 4,9 %.

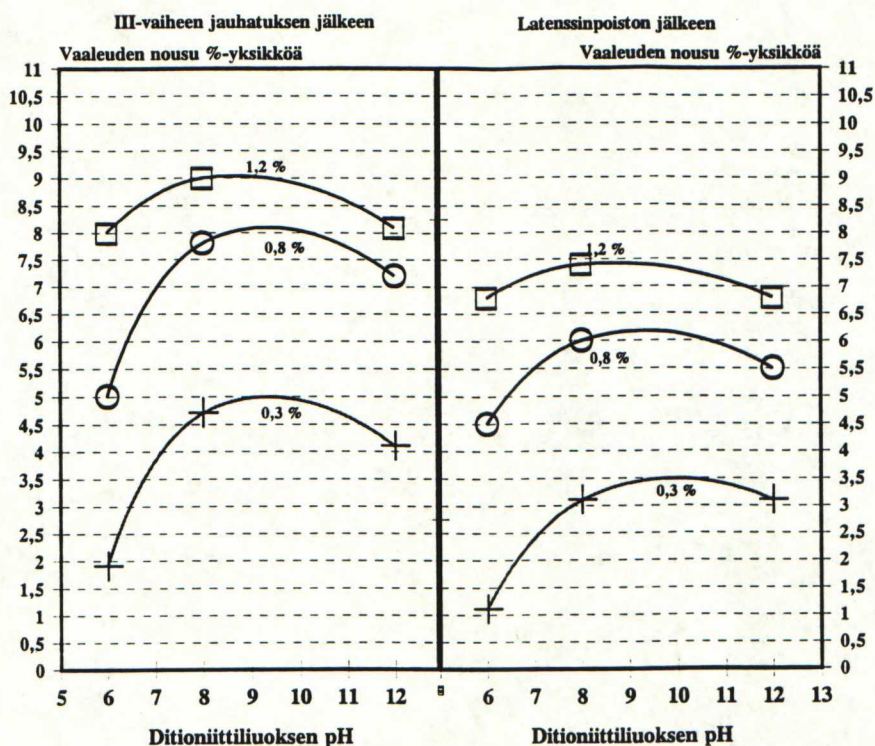
### 12.3 Jauhinvalkaisu

#### 12.3.1 Ditioniittiliuoksen pH ja ditioniittiannos

Parhaan mahdollisen valkaisu tuloksen saavuttamiseksi jauhinvalkaisussa etsittiin optimi-olosuhteita ditioniittiliuoksen pH:lle ja ditioniittiannokselle.

Ditioniittiliuoksen pH-arvon on jauhinvalkaisussa oltava alkalisella puolella, jotta jauha- tuksessa puusta vapautuvat happamat ryhmät eivät kiihdyttäisi ditioniitin hajoamis- reaktioita. Lievästi happamalla ditioniittiliuoksen pH-arvolla 6 saatiin selvästi heikoim- mat vaaleuden nousut kaikilla ditioniittiannoksilla. Syynä lienee massan happamien ryhmien kiihdyttämä ditioniitin hajoaminen. Kuvasta 32 nähdään, että nostettaessa pH- arvo 6:sta 8:aan tapahtui vaaleuksissa suuri nousu. Vaaleudet paranivat useita yksikköjä samalla ditioniittiannoksella. Ditioniittiliuoksen pH-arvolla 12 ei enää saatu yhtä suurta vaaleuden nousua kuin pH-arvolla 8. Nousu oli kuitenkin selvästi parempi kuin pH- arvolla 6. Ditioniittiliuoksen optimi-pH asetui välille 8 - 12. Kirjallisuudessa on esitetty optimi-pH-arvoksi 10 /58/.

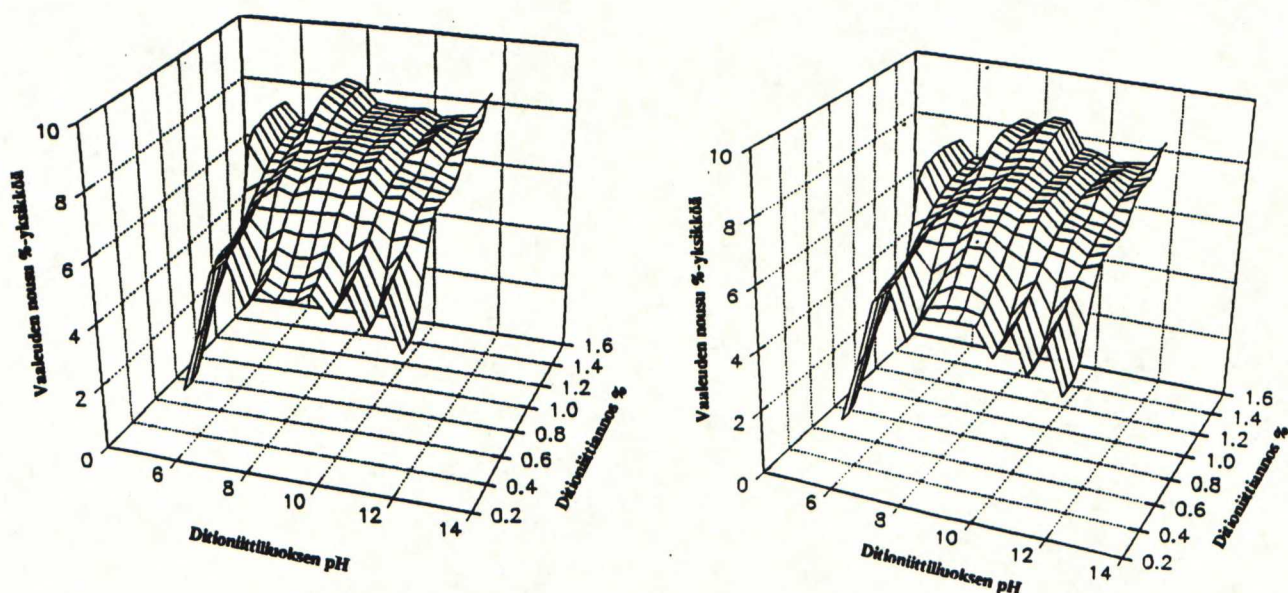




**Kuva 32. Vaaleuksien nousut III-vaiheen jauhatuksen ja latenssinpoiston jälkeen jauhinvalkaisun esikokeissa eri ditioniittianoksilla.**

Toisessa koeajovaiheessa tarkasteltua pH-aluetta kavennettiin välille 9 - 11. Koepisteiden välille ei saatu kovin suuria eroja. Varsinkin pH-arvoilla 9 ja 10 saatujen vaaleuksien erot olivat pienet. Valkaistaessa ditioniittiliuoksen pH-arvolla 11 vaaleus nousi vähemmän kuin pH-arvoilla 9 ja 10.

Kuvan 33 vasemmanpuoleinen kuva esittää kolmiulotteisena esikokeet ja toisen vaiheen optimointikokeet. Toisen vaiheen kokeet jäivät vaaleustasoltaan n. 1 %-yksikön alhaisemmiksi, jolloin kuvan 32 käyrille ei saatu varmistusta. Mahdollinen syy tähän on voinut olla muuttuneet prosessiolosuhteet, kuten kokeiden aikana ollut alhainen rautaionien määrä (2,7 mg/l) kiertovedessä. Tämä viittaa siihen, että rauta-ionit muodostivat komplekseja massan kanssa häiriten valkaisu. Myös hapetus - pelkistystasapaino kiertovesissä on voinut vaikuttaa tuloksiin.

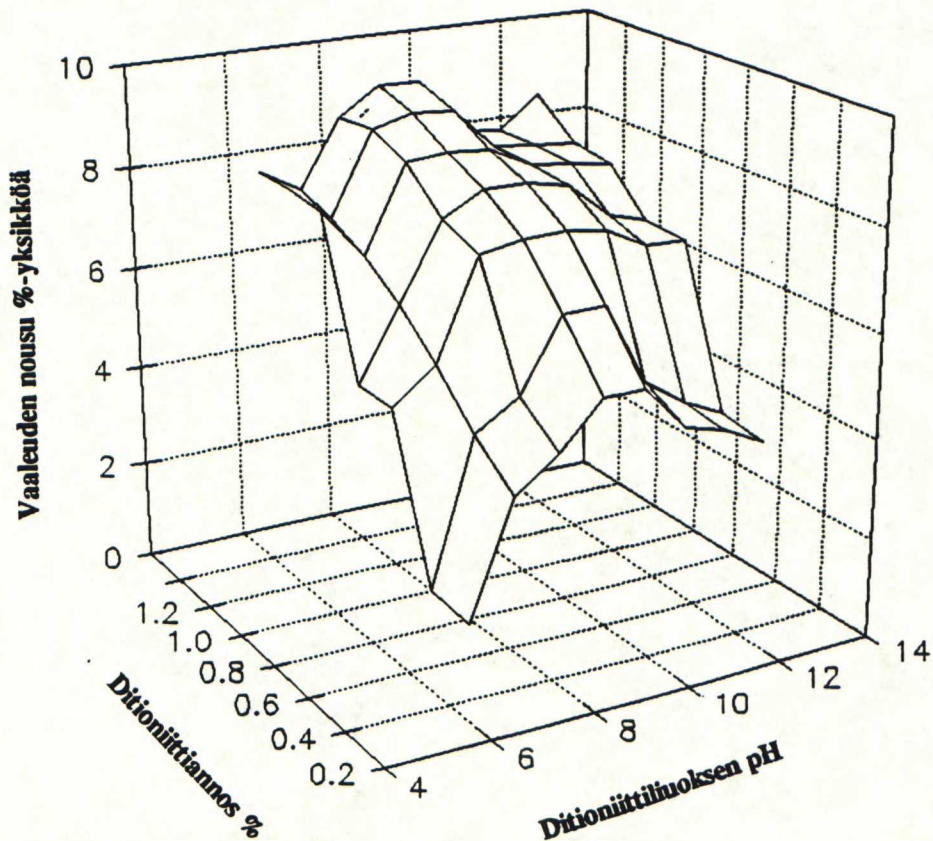


**Kuva 33.** Vasemmanpuoleisessa kuvassa on esitetty esikokeiden ja toisen vaiheen kokeiden vaaleuksien nousut ditioniittiliuoksen pH:n ja ditioniittianoksen funktiona. Oikeanpuoleiseen kuvaan on lisätty kaksivaihevalkaisun tuloksia.

Oikeanpuoleiseen kuvaan on lisätty myöhemmissä kokeissa saatuja jauhinvalkaisun tuloksia, jolloin ditioniittiliuoksen pH-arvo 9 osoittautui odotusten mukaisesti vaaleuden nousun kannalta parhaimmaksi. Kuviin on myös lisätty 0,3 %:n annoksen kohdalle oletettuja pisteitä auttamaan kuvan muodostumista. Kuvissa terävät piikit alaspäin johtuvat mittauspisteiden vähäisestä lukumäärästä.



Jauhinvalkaisussa saatiin 0,3 %:n ditioniittiannoksella kuivasta massasta vaaleus nousemaan maksimissaan 4,7 %-yksikköä. Kuvassa 34 on jauhinvalkaisun optimoinnin tuloksiin huomioitu kaksi lisäkoepistettä ditioniittiliuoksen pH-arvolla 9. Ditioniittiannokset näissä pisteissä olivat 1,2 % ja 1,3 %, ja vaaleuden nousut 9,9 ja 10 %-yksikköä. Kuvasta nähdään vaaleuden nousseen selvästi aina 1,0 %:n annokseen asti. Vaaleutta saatiin vielä nostettua hieman lisää annoksella 1,2 %. Tällöin vaaleuden nousu jauhatuksen jälkeen oli n. 10 %-yksikköä. Ditioniittiannoksen nosto yli 1,2 %:n ei enää merkittävästi parantanut vaaleutta. Edströmin /57/ mukaan TMP-laitoksella saatiin 1,1 %:n annoksella vaaleuden maksiminousuksi hieman yli 10 vaaleusyksikköä. Tulos oli tässä saatujen tulosten kanssa hyvin samanlainen. Tulokset jauhinvalkaisukokeista on taulukoitu liitteeseen 5.



**Kuva 34. Vaaleuksien nousut ditioniittiannoksen ja ditioniittiliuoksen pH:n funktiona.**

### 12.3.2 Latenssinpoistossa tapahtuva vaaleuden lasku

Jauhinvalkaisun kriittiseksi tekijäksi osoittautui vaaleuden välitön lasku latenssinpoistossa. Latenssinpoiston aikana vaaleus laskee 1 - 2 %-yksikköä. Pääosin syynä tähän saattoivat olla kiertoveden vaihtuvat olosuhteet /30/. Kiertovedessä vallitsevat olosuhteet voivat katalysoida palautuvia valkaisureaktioita. Tällaisia olosuhteita olivat korkea lämpötila, metalli-ionit ja hapettavat aineet (esim. peroksidi). Ongelmaa yritettiin tutkia laboratoriossa kuumahajottamalla hierrettä kiertovedessä. Tulokset kokeista on esitetty kappaleessa 12.4.

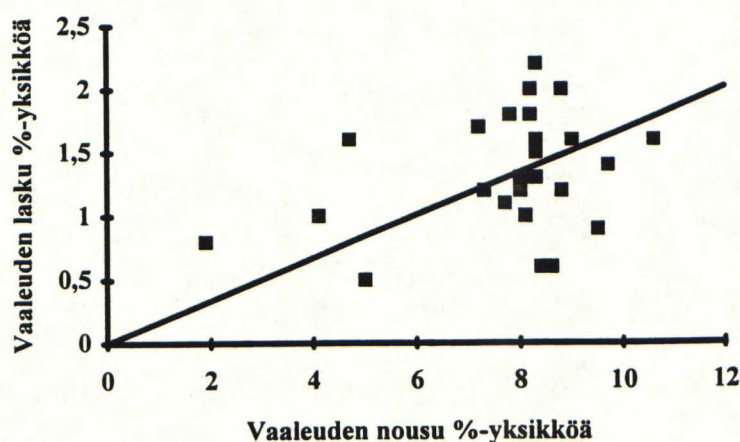
Kirkniemen hiertämössä toisen jauhatusvaiheen jälkeen sakeus on n. 40 %, josta se laimennetaan III-vaiheeseen n. 20 %:ksi. Latenssinpoistoa varten hierre laimennetaan edelleen n. 4 %:ksi. Tähän kuuluu suuria määriä kiertovettä.

Palautuvia valkaisureaktioita kiihdyttää latenssinpoistossa oleva korkea lämpötila, 93°C. Lisäksi hierrettä sekoitetaan voimakkaasti n. 30 minuutin ajan latenssinpoistosäiliössä.

Koeajojen aikana hioketta valkaistiin vetyperoksidilla. Hiertämön kiertoveden täydennysvesi tuli hiomolta, jolloin vesien mukana tuli jäännösperoksidia. Tämä lisäsi vesien hapettavia olosuhteita, jolloin kellertyminen saattoi lisääntyä. Jäännösperoksidin määrää ei kokeiden aikana määritetty.

Vaaleuden laskua latenssinpoistossa on vaikea sijoittaa mihinkään tiettyyn tekijään. Kuvaan 35 on piirretty vaaleuden lasku latenssinpoistossa verrattuna saavutettuun vaaleuteen. Regressiosuora on pakotettu origoon, koska valkaisemattoman massan vaaleus ei latenssinpoistossa laske. Mittauspisteet ovat melko hajallaan, mutta regressiosuoran perusteella voi esittää vaaleuden laskun olevan osaksi riippuvainen vaaleuden noususta. Ditioniittiliuoksen pH:lla ei näyttäisi olevan merkittävää vaikutusta vaaleuden säilyvyyteen.

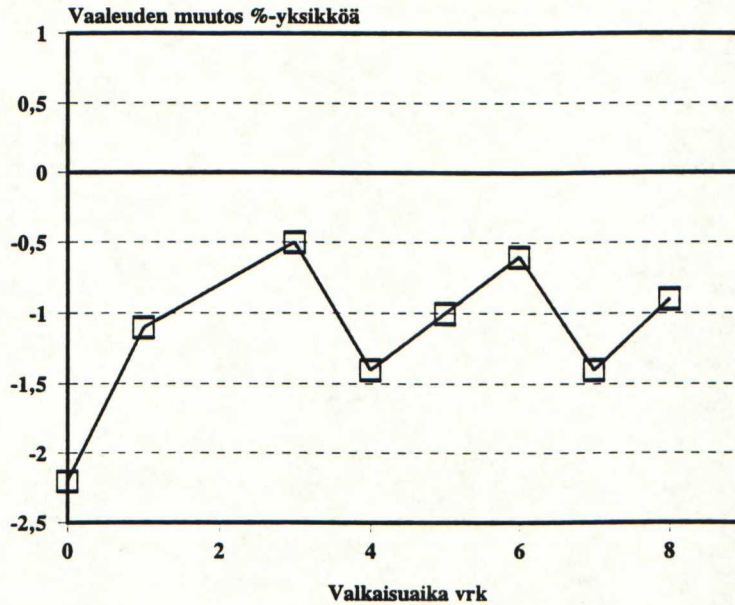




**Kuva 35. Vaaleuden lasku latenssinpoistossa verrattuna vaaleuden nousuun jauhinvalkaisussa.**

Tärkein tekijä vaaleuden laskun minimoimiseksi on kiertovesien olosuhteiden pitäminen pelkistävinä. Hiertämön kiertovesijärjestelmä on yhteydessä hiomon järjestelmään ja sitä kautta molempien paperikoneiden kiertovesiä tulee myös hiertämölle. Tämän takia kiertoveden tasapainottuminen kestää useita vuorokausia. Vesikiertojen eristäminen voisi nopeuttaa tasapainottumista, jolloin voitaisiin saada myös kemikaalisäästöä.

Kuvasta 36 nähdään vaaleuden laskun tason putoavan yli 2 %-yksiköstä tasolle 0,5 - 1,5 %-yksikköä jauhinvalkaisun kestäessä useampia vuorokausia. Tällöin kiertovesien olosuhteet ovat muuttuneet hapettavista pelkistäviksi. Vaaleuden lasku heilahteli melko paljon, eikä selvää arvoa laskulle voinut osoittaa. Kompleksinmuodostus oli koeajossa olleen tehottoman kompleksinmuodostajan takia heikkoa. Lisääntyneet massa - metallionikompleksit eivät kuitenkaan lisänneet latenssinpoistossa tapahtuvaa vaaleuden laskua, vaan vaaleus laski normaalista poiketen näytepisteissä, joissa kiertovedellä suoritettiin massan laimennusta.



**Kuva 36. Vaaleuden lasku jauhinvalkaisun kestoajan vaikutuksesta.**

### 12.3.3 Jauhinvalkaistun massan pH

Jos massan pH on alkalisella alueella, tapahtuu massan laatuominaisuuksissa epätoivottuja muutoksia, mm. massan tummenemista. Jauhinvalkaistun massan pH:ta mittaamalla haluttiin varmistua, ettei alkalinen ditioniittiliuos nosta massan pH:ta liian korkealle.

Valkaisemattomien massojen pH-arvot olivat III-vaiheen jauhatuksen jälkeen välillä 4,7 - 4,9. Latenssinpoistossa massa laimennettiin kiertovedellä, jonka pH oli n. 5,1. Massan pH oli latenssinpoiston jälkeen välillä 4,9 - 5,0. Valkaisun jälkeiset massan pH-arvot on esitetty liitteessä 6.



Jauhinvalkaistaessa ditioniittiliuoksella, jonka pH-arvo oli 8, oli jauhatuksen jälkeisen massan pH suurimmillaan 5,5. Ditioniittiliuoksen pH-arvon nosto jopa 12:een ei enää nostanut massan pH-arvoa. Kun ditioniittiliuoksen pH oli yli 10, oli massan pH maksimissaan 5,6 suurillakin ditioniittiannoksilla.

Latenssinpoiston jälkeen massan pH oli jokaisella ditioniittiliuoksen pH-arvolla ja ditioniittiannoksella välillä 5,1 - 5,3.

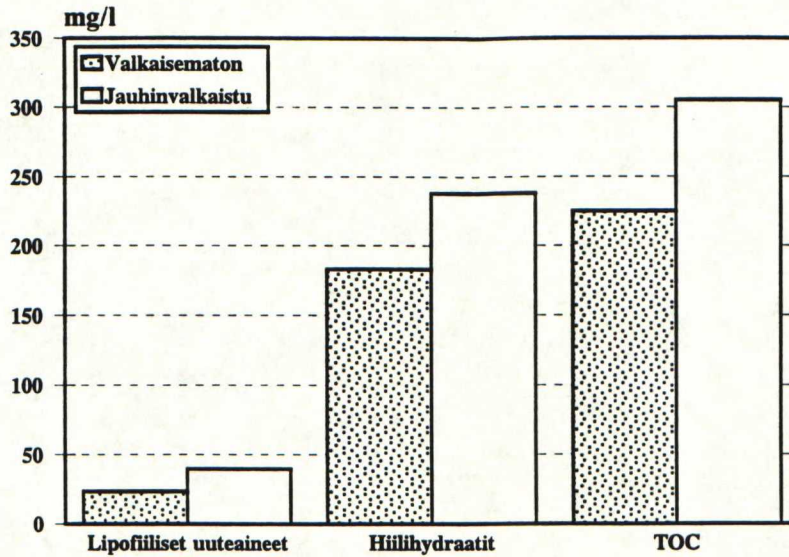
#### 12.3.4 Puun liukeneminen ja saanto

Jauhinvalkaisujen aikana kerättiin erästä tutkimusta varten näytteitä III-vaiheen jauhatuksen jälkeen. Tutkimuksessa vertailtiin liuenneita ja kolloidisia aineita valkaisuamattoman ja jauhinvalkaistun hierteen välillä /62/.

Jauhinvalkaisussa liukeni suuri määrä lipofiilisiä uuteaineita. Syyt liukenemiseen voivat olla ditioniittiliuoksen pH-arvon säätämisessä käytetty alkali sekä jauhatuksessa kuituihin kohdistuvat voimakkaat leikkausvoimat. Myös kationintarve kasvoi 48  $\mu\text{ekv/l}$ :sta 119  $\mu\text{ekv/l}$ :aan, mikä viittaa anionisten polymeerien (polygalakturonihappojen) liukenemiseen /62/.

Liuenneiden hiilihydraattien määrä kasvoi 30 %. Myös orgaanisen hiilen kokonaismäärä TOC kasvoi n. 36 % jauhinvalkaisun aikana. Tutkimuksessa saatujen tulosten perusteella jauhinvalkaisun alkalisuus on vähentänyt massan saantoa odotettua enemmän. Kuvassa 37 on esitetty liuenneiden lipofiilisten uuteaineiden, hiilihydraattien sekä TOC-pitoisuudet /62/.

Jotta saannon menetys olisi mahdollisimman pieni, on vältettävä korkeita ditioniittiliuoksen pH-arvoja. Paras vaaleuden nousu saavutetaan ditioniittiliuoksen pH-arvoilla 9 - 10. Hiilihydraattien liukenemisen minimoimiseksi kannattaa käyttää ditioniittiliuokselle pH-arvoja väliltä 8 - 9, mieluummin lähempänä kahdeksaa.



**Kuva 37. Jauhinvalkaistusta ja valkaisemattomasta massasta liuenneiden aineiden vertailu.**

## 12.4 Laboratoriokokeet

Jauhinvalkaisun olosuhteiden optimoinnin aikana osoittautui latenssinpoisto haitalliseksi vaaleuden säilyvyydelle. Latenssinpoiston aikana jauhinvalkaistun massan vaaleus laski 1 - 2 %-yksikköä. Vaaleuden laskun minimoimiseksi kuumahajotettiin jauhinvalkaistua massaa laboratoriossa. Ensiksi tutkittiin voidaanko vaaleuden laskua pienentää lisäämällä EDTA-annosta kiertoveteen. Toiseksi lisättiin EDTA-käsiteltyyn kiertoveteen ditioniittia, ja tutkittiin sen vaikutusta massan vaaleuteen kuumahajotuksen aikana.

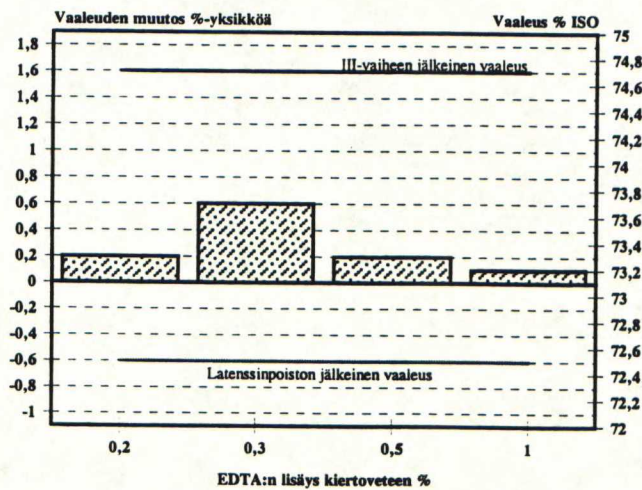


### 12.4.1 EDTA:n vaikutus vaaleuteen kuumahajotuksessa

Latenssinpoisto kuumahajottamalla laski III-vaiheen jälkeen otetun hierteen vaaleutta 1,6 %-yksikköä. Vertailuna tehty vaaleusmittaus prosessin latenssinpoistosta laski vaaleutta 2,2 %-yksikköä. Kuumahajotus ei ollut vaikutukseltaan yhtä haitallinen kuin hierreprosessin latenssinpoisto. Kuumahajotuskokeiden tulokset on taulukoitu liitteeseen 7.

Kuvasta 38 nähdään 0,2 %:n EDTA-annoksen kuivasta massasta hieman parantaneen vaaleuden säilyvyyttä. 0,3 %:n annoksella saatiin vaaleuden lasku pienennetyksi 1,0 %-yksikköön. Suuremmilla annoksilla EDTA:n vaikutus heikkeni.

Kuvaan on myös piirretty vaaleustaso III-vaiheen ja latenssinpoiston jälkeen.



**Kuva 38. EDTA:n lisäyksen vaikutus vaaleuden nousuun laboratoriossa suoritettussa kuumahajonnassa.**

Ylimääräisen EDTA:n annosteleminen ei pitäisi vaikuttaa heikentävästi vaaleuteen, kuten kokeissa tapahtui. Saadut vaaleuden muutokset olivat kuitenkin niin pieniä, että syynä voivat olla muut ulkopuoliset tekijät, kuten näytteiden valmistus tai kiertoveden epäpuhtaudet.

Pienillä EDTA-annoksilla saatiin vaaleuden säilyvyyttä kuumahajotuksessa hieman parannetuksi, mikä voi merkitä kompleksinmuodostuksen olleen riittämätöntä haitallisten metalli-ionien sitomiseksi. Tämän perusteella latenssinpoiston laimennukseen käytetyn veden metalli-ionit tulisi kompleksoida paremmin. Pelkkä EDTA-annoksen nostaminen ei kuitenkaan riitä, koska kompleksinmuodostaja annosteltiin suihkuvesilinjaan, josta vesi johdetaan hierrejauhimien ja saostimen suihkuvesiksi sekä painelajittelun laimennusvesiksi. Näin EDTA-käsitelty vesi palaa kiertovesisäiliöön vasta saostimilta. Latenssinpoiston laimennusvesilinjaan ei kompleksinmuodostajaa erikseen annostella.

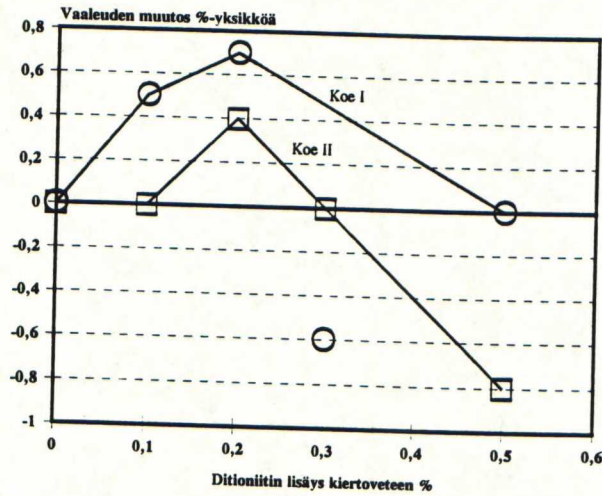
Tulosten perusteella päätettiin EDTA:n annostelua hiertämössä muuttaa. Suihkuvesilinjan EDTA:n annostelupaikan lisäksi rakennettiin vaihtoehtoinen linja suoraan kiertovesisäiliöön, jolloin myös latenssinpoistoon käytettävän veden metalli-ionit tulevat käsitellyksi kompleksinmuodostajalla.

#### 12.4.2 Ditioniitin vaikutus vaaleuteen kuumahajotuksessa

Laboratoriokokeiden toisessa vaiheessa lisättiin kiertoveteen ditioniittia juuri ennen kuumahajotusta. Alhaisilla annoksilla ditioniitin lisäys vähensi kuumahajotuksessa tapahtuvaa vaaleuden laskua. Tulokset on esitetty liitteessä 7.

Kokeet suoritettiin kahteen eri kertaan. Ensimmäisellä kerralla 0,1 %:n ja 0,2 %:n ditioniittiannoksilla saatiin selvä vaaleuden paraneminen kuumahajotuksen aikana verrattuna nollakokeeseen. 0,3 %:n annoksella vaaleus laski selvästi jopa alle nollatason. Todennäköisesti näytteiden valmistuksessa oli tällöin tapahtunut jokin virhe, koska annoksen nostaminen 0,5 %:iin antoi saman tuloksen nollakokeen kanssa. Kuvassa 39 on esitetty molempien ditioniittikokeiden tulokset.





**Kuva 39. Ditioniitin lisäyksen vaikutus vaaleuden muutokseen kuumahajonnassa.**

Myös toisessa kokeessa saatiin 0,2 %:n annoksella pieni, 0,4 %, vaaleuden nousu (kuva 39). Muuten ditioniitin lisäys ei nostanut vaaleuksia. Annoksen kasvaessa 0,5 %:iin oli ditioniitin lisäyksestä jo haittaa.

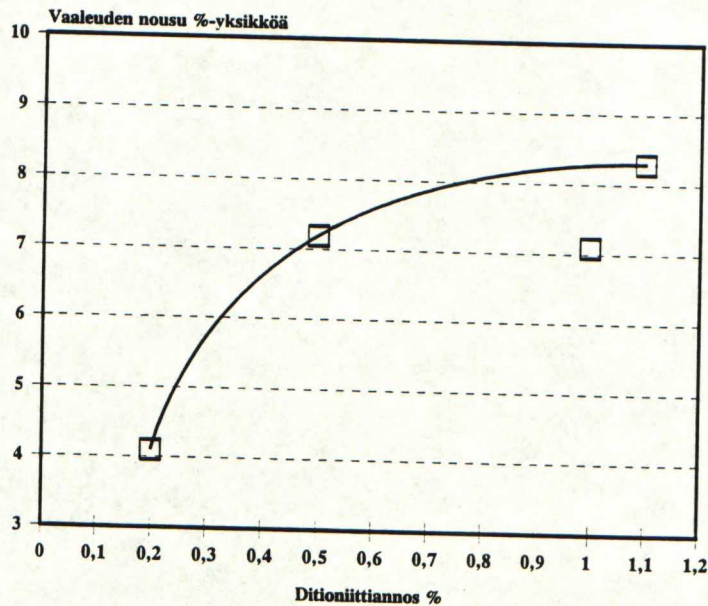
Kokeissa massa oli jo jauhimessa voimakkaasti valkaistua, jolloin myös vaaleuden lasku oli voimakkainta. Pienemmillä ditioniittiannoksilla jauhimeen saattaa ditioniitti latenssinpoiston yhteydessä tehota paremmin.

Vesikiertojen yhtenäisyyden vuoksi hiertämön kiertovesissä on usein peroksidivalkaisun jäljiltä hapettavia aineita. Tällöin saataisiin ditioniittiannostelulla latenssinpoiston olot pelkistäviksi ja reversiibelit valkaisureaktiot stabiilimmiksi. Ditioniitin annostelun tulisi olla lievää, maksimissaan 0,2 % kuivasta massasta, kun ditioniittiannos jauhimessa on 1,2 %. Kiertovesissä olevista epäpuhtauksista ja ilmasta johtuen ditioniitti hajoaa vedessä herkästi, joten annostelu tulisi suorittaa mahdollisimman lähellä latenssinpoistosäiliötä.

Toinen harkinnan arvoinen vaihtoehto voisi olla ditioniitin annosteleminen III-vaiheen atmosfääristen jauhinten suihkuvesiin. Tämän jauhatusvaiheen jälkeen hierre joutuu välittömästi latenssinpoistosäiliöön, jolloin jauhatuksessa mahdollisesti reagoimatta jäänyt ditioniitti valkaisee vielä latenssinpoistossa.

### 12.5 Yksivaihevalkaisu tornissa

Pelkän tornivalkaisun tehokkuus selvitettiin lähtökohdaksi valkaisutapojen vertailulle. Yksivaiheinen tornivalkaisu antoi hyvän vaaleuden nousun melko alhaisella ditioniittiannoksella. Jo 0,5 %:n ditioniittiannos kuivasta massasta nosti vaaleutta hieman yli 7 %-yksikköä. 1,1 %:n annos antoi lisä nousua 0,5 %:n annokseen nähden vain 1,1 %-yksikköä, jolloin lopullinen nousu oli 8,3 %-yksikköä (kuva 40). Myöhemmin 1,0 %:n annoksella suoritettussa kokeessa vaaleuden nousua saatiin vain 7,1 %-yksikköä. Tulos oli samaa suuruusluokkaa kuin 0,5 %:n annoksella. Näytteen valmistuksen ja mittauksen epävarmuudet huomioiden tulos puoltaa sitä näkemystä, että tornilla saatava vaaleuden nousu hidastuu selvästi annoksen noustua yli 0,5 %:n. Tulokset tornivalkaisukokeista on liitteessä 8.



**Kuva 40. Yksivaiheisella tornivalkaisulla saadut vaaleuden nousut.**



Suotuisissa oloissa voidaan tornille annostella 1,0 - 1,1 %:n ditioniittiannos ja saada sillä maksimissaan 8,0 - 9,0 %-yksikön vaaleuden nousu. Suositeltava annos on kuitenkin - hieman alle 1,0 %, mieluiten välillä 0,5 - 0,8 %. Näillä annoksilla saadaan lähes maksiminousu, eikä kemikaalia kulu turhaan.

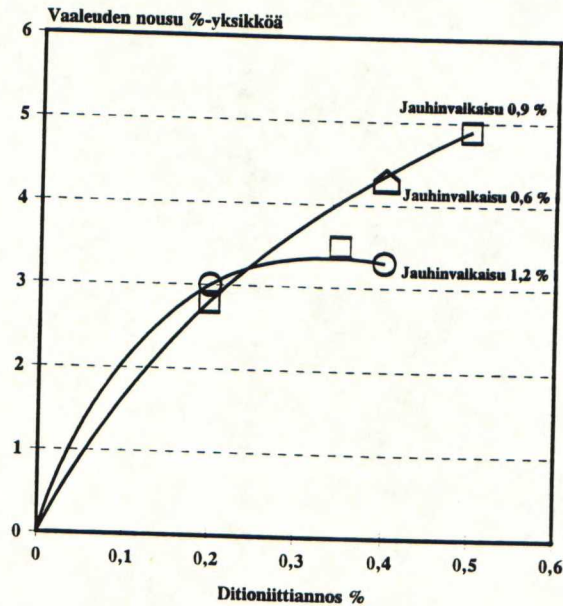
## 12.6 Kaksivaiheinen ditioniittivalkaisu

Jauhinvalkaisu ei yksinään ole tornivalkaisua tehokkaampaa, koska prosessin aikana menetetään osa saavutetusta vaaleudesta. Yhdistämällä jauhin- ja tornivalkaisu kaksivaiheiseksi ditioniittivalkaisuksi pyrittiin saavuttamaan yksivaiheisia valkaisumenetelmiä suurempia vaaleuden nousuja.

Aluksi tutkittiin kaksivaihevalkaisua ditioniittiannoksen ollessa ensimmäisessä valkaisu- vaiheessa jauhimella 0,9 % ja ditioniittiliuoksen pH-arvon ollessa 9. Toisen vaiheen tornivalkaisussa käytettiin kolmea ditioniittiannosta: 0,2 %, 0,35 % ja 0,5 %. Ditio- niittiliuoksen pH toisessa vaiheessa oli n. 6. Kaksivaihevalkaisun tulokset on taulukoitu liitteeseen 9.

Eri koepisteissä vaaleuden nousu III-vaiheen jauhatuksen jälkeen vaihteli välillä 8,3 - 9,5 %-yksikköä. Keskiarvo koepisteille oli 8,7 %-yksikköä.

Mitä enemmän jauhimella valkaistiin, sitä pienempi oli vaaleuden nousu toisessa valkaisu- vaiheessa samalla annoksella. Kuvasta 41 nähdään, että annosteltaessa jauhimeen 0,6 % ditioniittia saatiin tornilla nousua 4,3 %-yksikköä. Kaksinkertaistettaessa ditioniit- tiannos jauhimeen 1,2 %:iin oli vaaleus ennen tornivalkaisua 2 %-yksikköä korkeampi kuin 0,6 %:n annoksella. Vaaleus nousi tällöin tornissa vain 3,3 %-yksikköä, eli 1 %- yksikön vähemmän.



**Kuva 41. Toisessa valkaisu vaiheessa saattava vaaleuden nousu eri jauhinvalkaisu ditioniittiannoksilla.**

Suurin nousu tornilla saatiin 0,5 %:n annoksella, joka oli myös suurin käytetty annos. Tällä annoksella nousua toisessa valkaisu vaiheessa tuli lähes 5 %-yksikköä. Tällöin myös vaaleus ennen toisen vaiheen valkaisu oli melko alhainen.

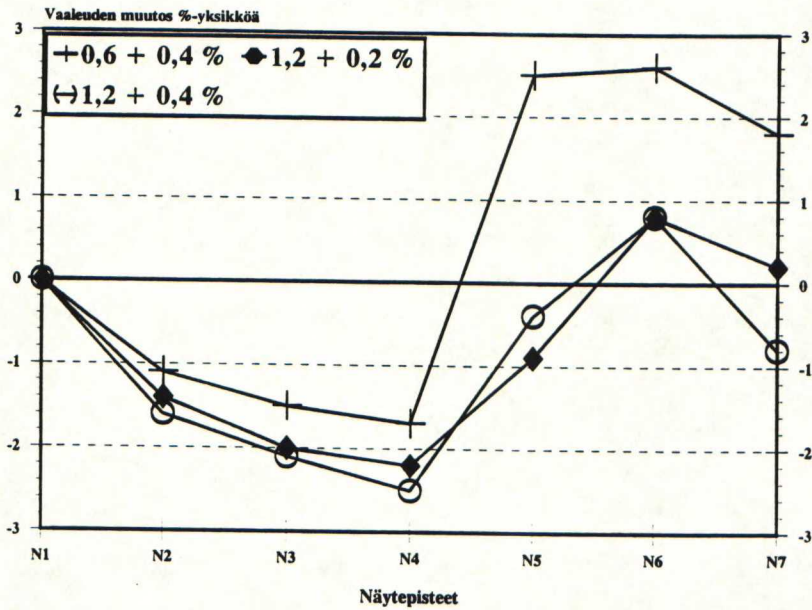
Kun jauhinvalkaisu annos nostettiin 1,2 %:iin, saatiin tornilla nousua 0,4 %:n annoksella vain 3,3 %-yksikköä. Kun taas tornille annosteltiin ainoastaan 0,2 %:a, nousi vaaleus 3,0 %-yksikköä, joten annoksen nosto 0,4 %:iin ei kannattanut. Jauhimella vaaleus nousi 1,2 %:n annoksella n. 10,5 %-yksikköä.

Kun jauhinvalkaisu oli voimakasta, syy pienempään nousuun tornissa samalla ditioniittiannoksella oli todennäköisesti se, että I-vaiheen jauhatuksessa muodostunut kuitupinta pelkistyi suurelta osin. II- ja III-jauhatusvaiheessa muodostui uutta pintaa, johon toisen vaiheen valkaisu pääosin tehoi. Lisäksi ovat latenssinpoistossa hapettuneet ryhmät saattaneet pelkistyä uudelleen. Kun jauhinvalkaisu oli vähäisempää, jäi enemmän I-vaiheen jauhatuksessa muodostuneesta pinnasta pelkistämättä, jolloin tornilla ditioniitti tehoi paremmin.

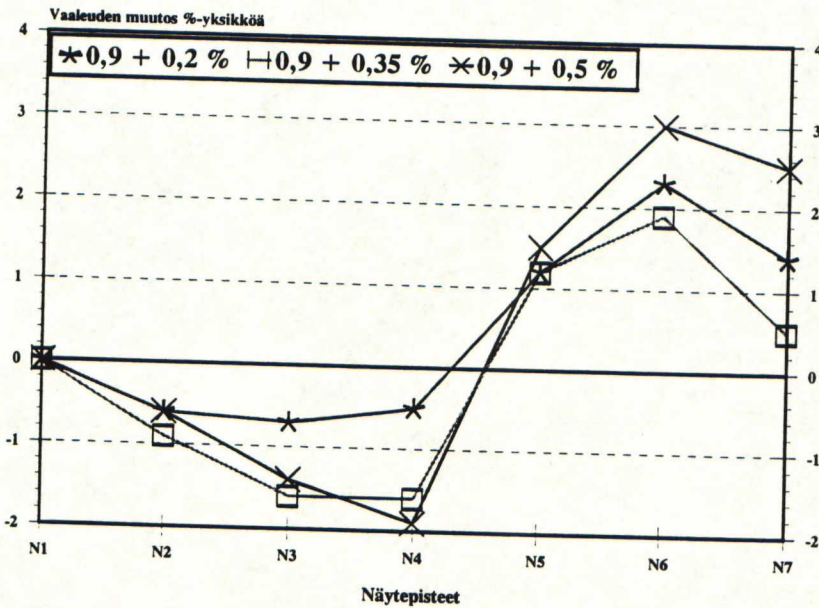


Teodorescun et al. /58/ tutkimuksissa toisen vaiheen pH:n todettiin olevan riippuvainen jauhimelle annostellun NaOH:n määrästä, ja kokonaisvaaleuden nousun olevan riippuvainen alkalisuudesta. Tässä työssä ditioniittiliuoksen pH-arvoa ei toisen vaiheen valkaisuun muuteltu, vaan liuoksen pH oli 6. Tutkimuksen /58/ mukaan massan loppu-pH-arvon ollessa n. 5 saatiin paras vaaleuden nousu toisen vaiheen valkaisussa. Koska massan pH tässä työssä on n. 5, ei pH-arvossa 6 annosteltava ditioniittiliuos muuta massan loppu-pH-arvoa juuri ollenkaan. Voitaneen todeta, ettei varsinaista ditioniittiliuoksen pH:n optimointia toiseen vaiheeseen tarvitse erikseen tehdä.

Kuvissa 42 ja 43 on esitetty kaksivaihevalkaisujen vaaleudet ja vaaleuden nousut hiertämön eri näytepisteissä. III-vaiheen jauhatuksen jälkeiset vaaleudet on asetettu nolnaan, jolloin voidaan vertailla vaaleuksien muutoksia koepisteiden välillä. Kuvasta 43 nähdään, että saavutettu vaaleuden kokonaisnousu 1,2 %:n ditioniittiannoksella jauhi-meen on ollut vain vähän korkeampi kuin nousu III-vaiheen jälkeen. Suuren nousun vaikutuksesta vaaleus laskee prosessissa enemmän, jolloin tornille annosteltu ditioniitti kuluu menetetyn vaaleuden palauttamiseen. Näytepisteet on lueteltu liitteessä 1.



Kuva 42. Vaaleuksien kehitys hierreprosessin eri pisteissä 0,6 %:n ja 1,2 %:n ditioniittiannoksilla jauhimiin. Vaaleuden nousut jauhimilla on asetettu nollaan.



Kuva 43. Kaksivaihevalkaisun vaaleuksien kehitys eri näytepisteissä jauhinvalkaisun ollessa 0,9 % ja vaaleuden nousut jauhimilla on asetettu nollaan.



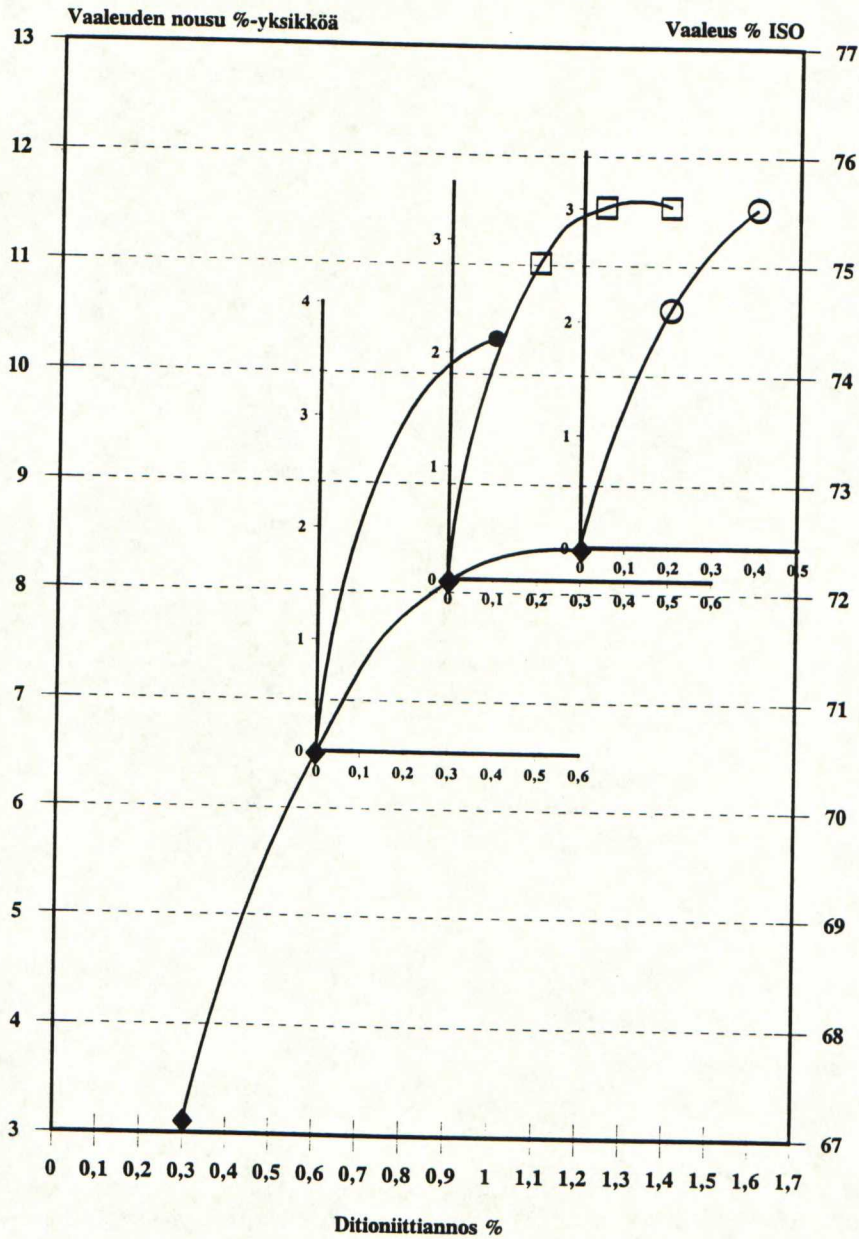
Massa ei painelajittelun, pyörrepuhdistuksen ja saostuksen ( $N2 \rightarrow N4$ ) aikana menettänyt vaaleuttaan kuin marginaalisesti. Pahin vaihe oli latenssinpoisto, jossa menetettiin vaaleutta 1 - 2 %-yksikköä.

Kuvasta 42 nähdään, kuinka koepisteellä 0,9 % + 0,5 % vaaleus laski latenssinpoistossa ( $N2$ ), painelajittelun laimennuksessa ( $N3$ ) ja pyörrepuhdistuksessa ( $N4$ ) ollen ennen tornivalkaisua alhaisin. Syy tähän on samaan aikaan ollut kompleksinmuodostajan koeajo. Metalli-ionien kompleksinmuodostus ei ollut riittävä (kuva 45 kappaleessa 12.6.1). Kiertovesissä olleet vapaat metalli-ionit pääsivät muodostamaan komplekseja massan kanssa aina kun massaa laimennettiin. Sama näkyy myös koepisteellä 0,9 % + 0,35 %, erityisesti painelajittelun laimennuksessa ( $N3$ ). On myös huomioitava, että näillä koepisteillä saavutettiin parhaimmat kokonaisvaaleudet (kuva 44). Ilman vaaleuden laskua voisi vaaleuden nousu olla nyt saavutettua korkeampi. Koepisteiden aikana olleet rauta- ja mangaani-ionipitoisuudet ovat liitteissä 8 ja 9.

Myös muissa tutkimuksissa on huomattu latenssinpoiston laskevan vaaleutta pari vaaleusyksikköä. Lajittelun ja pyörrepuhdistuksen aikana ei vaaleus laskenut. Tulokset olivat hyvin samanlaisia tässä työssä saatujen tulosten kanssa /53/.

Kaksivaihevalkaisujen tulokset kolmella eri jauhinvalkaisun annoksella on esitetty kuvassa 44. Toisen vaiheen valkaisuille on kuvaan piirretty myös omat akselistot, joista voidaan lukea käytetyt ditioniittiannokset ja saavutettu vaaleuden nousu. Kuvassa jauhinvalkaisun vaaleuskäyrässä käytettiin latenssinpoiston jälkeisiä vaaleuksia, koska ne olivat lähellä niitä vaaleuksia, joista toisen vaiheen valkaisu suoritettiin.

Kaikilla kaksivaihevalkaisun koepisteillä vaaleus ennen varastointia nousi yli 10 %-yksikköä. Pienimmällä kokonaiseditioniittiannoksella 1,0 % (0,6 % + 0,4 %) vaaleuden nousu oli 10,3 %-yksikköä.



Kuva 44. Kaksivaihevalkaisuissa saavutetut kokonaisvaaleudet ja vaaleuden nousut ennen varastointia kolmella eri ditioniittianoksella jauhimeen: 0,6 %, 0,9 % ja 1,2 %.



Suurin saavutettu vaaleuden nousu ennen varastointia oli 11,4 %-yksikköä. Tämä saavutettiin kolmella eri koepisteellä, 0,9 % + 0,35 %, 0,9 % + 0,5 % ja 1,2 % + 0,4 %. Vaaleus oli tällöin 75,5 %.

Suurin kokonaisannos, 1,6 %, oli tarpeettoman suuri, koska samaan vaaleuden nousuun päästiin jo 1,25 %:n kokonaisannoksella. On myös huomattava, että niitä 0,9 %:n jauhinannoksen koepisteitä, joilla saavutettiin maksiminousu, häiritsi kompleksinmuodostajan koeajo, joka laski vaaleuksia normaalia enemmän valkaisuvaiheiden välillä.

Tulokset olivat hyvin samankaltaisia Munroe et al. /53/ tutkimusten kanssa. He nostivat TMP:n vaaleutta 11 yksikköä kaksivaiheisella jauhinvalkaisulla.

Vaaleuden nosto näissä kokeissa saatuja korkeammalle edellyttää ainakin ditioniittivalkaisun kannalta kontrolloidumpia kiertoveden olosuhteita, jolloin latenssinpoistossa tapahtuva vaaleuden lasku saattaisi pienentyä.

Myös massavaraston vaikutusta vaaleuteen pyrittiin selvittämään (N6 → N7). Vaaleuksien laskua verrattiin varastotornin pintaan ja vaaleuden nousuun. Tulokset eivät osoittaneet selvää korrelaatiota vaaleuksien laskulle varastoinnin aikana. Vaaleudet laskivat n. 0,5 -2,5 %-yksikköä. Syynä tuloksien vaihtelevuuksiin voi olla massan keskisakeudesta johtuva holvaantuminen tornin seinille, jolloin osa massasta tulee nopeasti tornin läpi ja osa kiertää hitaammin seinämien kautta. Toinen syy voi olla eroavuudet kompleksinmuodostuksessa tai jäännösperoksidin määrässä.

Jauhimelle ei kannata annostella ditioniittia maksimimäärää 1,2 %, vaan on parasta tyytyä 0,7 - 0,9 %:n annokseen. Tällä saavutetaan n. 7 - 9 %-yksikön vaaleuden nousu. Tällöin on odotettavissa noin 1,0 - 1,5 %-yksikön vaaleuden lasku latenssinpoistossa. Toisessa valkaisu vaiheessa annostellaan tornille 0,3 - 0,5 % ditioniittia, jolloin saadaan 3 - 5 %-yksikön vaaleuden nousu. Vaaleuden kokonaisnousuksi saadaan 10 - 14 % . Löytämällä keino pienentää prosessissa tapahtuvaa vaaleuden laskua voi saavutettava loppuvaaleus olla jopa tätä parempi.

#### **12.6.1 Kiertovesi ja metalli-ionien kompleksinmuodostus**

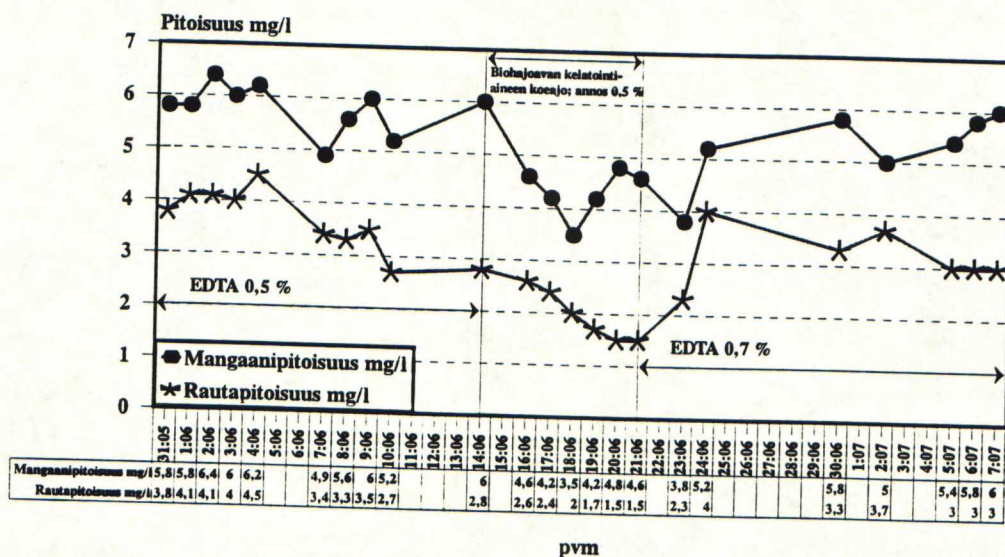
Metalli-ionien hyvä kompleksinmuodostus on merkittävä tekijä valkaisuissa. Valkaisujen aikana ei kompleksinmuodostusaineen annostelua erikseen optimoitu. Tarkoituksena oli ainoastaan varmistaa metalli-ionien riittävä kompleksinmuodostus.

Normaalisti EDTA-annos oli n. 0,3 % kuivasta massasta mitattuna. Annosta nostettiin ensin laboratoriokokeiden perusteella 0,5 %:iin ja lopuksi vielä 0,7 %:iin.

Kaksivaihevalkaisuun aikana mitattiin hiertämön kiertovedestä mangaani- ja rautaionipitoisuudet atomiabsorptiospektrofotometrillä (AAS) päivittäin. Pidempiaikainen keskiarvo rautaionipitoisuudelle oli 3,3 mg/l ja mangaani-ionipitoisuudelle 5,7 mg/l.

Kuvassa 45 on esitetty kaksivaihevalkaisujen aikana mitatut mangaani- ja rautapitoisuudet hiertämön kiertovedessä kesä- ja heinäkuussa.





Kuva 45. Hiertämön kiertoveden mangaani- ja rautaionipitoisuudet kesä- ja heinäkuussa.

Ennen kesäkuun koeajoja EDTA annosteltiin kiertoveden suihkuvesilinjaan. Kesäkuun alussa annostelupaikaksi muutettiin kiertovesisäiliö. Myös annos nostettiin tällöin 0,3 %:sta 0,5 %:iin kuivasta massasta.

Ensimmäisellä viikolla kesäkuun koeajoissa oli molempien mitattujen metalli-ionien kompleksinmuodostus hyvää, rautapitoisuus oli keskimäärin 4,1 mg/l ja mangaanipitoisuus 6,1 mg/l.

Kolmannella viikolla ajettiin erään uuden biohajoavan kompleksinmuodostajan koeajo, joka kesti viikon. Koeajo ei liittynyt tähän diplomityöhön, mutta sen vaikutukset tulivat kuitenkin näkyviin. Kuvasta 45 nähdään, kuinka kompleksinmuodostus heikkeni päivä päivältä laskien pitoisuudet raudalla arvosta 2,8 mg/l arvoon 1,5 mg/l. Metallionien sitoutuminen massaan oli selvästi lisääntynyt. Kompleksinmuodostuksen heikkeneminen näkyi myös vaaleuksien laskuna painelajittelun laimennuksen ja pyörrepuhdistuksen jälkeen, eli paikoissa, joihin oli lisätty paljon laimennusvettä. Normaalisti näissä pisteissä ei vaaleuksien laskua tapahtunut. Latenssinpoistossa tapahtuvaa vaaleuden laskua koeajo ei kuitenkaan lisännyt. Biohajoavaa kompleksinmuodostajaa annosteltiin 0,5 % kuivasta massasta.



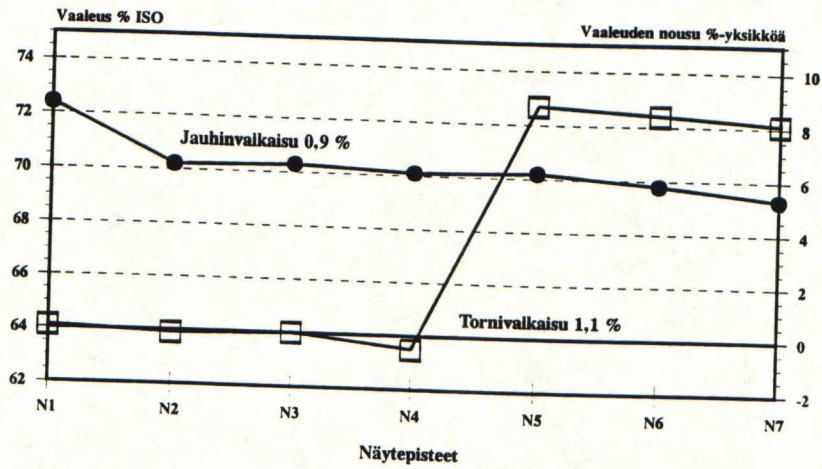
Biohajoavan kompleksinmuodostajan koeajon jälkeen EDTA-annos nostettiin 0,7 %:iin kuivasta massasta. Kuvasta 45 nähdään metallipitoisuuksien selvästi kasvavan kiertovesissä. 0,7 %:n EDTA-annoksella oli odotettavissa kuitenkin suurempi vaikutus metallipitoisuuksiin. Kyseisenä aikana oli useita hiertämön seisokkeja, mm. juhannus ja kaksi vuorokautta kestäneet lämmöntalteenoton pesut. Myös kuutena koeajopäivänä hiertäminen oli pysähdyksissä useamman tunnin ajan kolmena eri päivänä. On selvää, ettei tällaisissa tilanteissa kiertovedet ehtineet riittävästi tasapainottua. Tällöin ei EDTA-annoksen kasvattamisen täysi vaikutus tullut näkyviin metallien kompleksinmuodostuksessa eikä valkaisutuloksissa. Saavutetun vaaleuden nousun ja kiertovesien metalli-ionipitoisuuksien välille ei saatu selvää korrelaatiota. Kiertovesien rauta- (Fe) ja mangaani- (Mn) ionipitoisuudet torni- ja kaksivaihevalkaisukoepisteiden aikana ovat liitteissä 8 ja 9.

Näissä kokeissa metalli-ionien kompleksinmuodostusta ei saatu hallintaan. Jatkossa jauhinvalkaisun täyden tehon hyödyntämiseksi on aiheellista keskittyä metalli-ionien kompleksinmuodostukseen. Kompleksinmuodostusta parantamalla voi olla mahdollista pienentää prosessin aikana tapahtuvaa vaaleuden menetystä, ja siten nostaa saavutettavaa kokonaisvaaleutta.

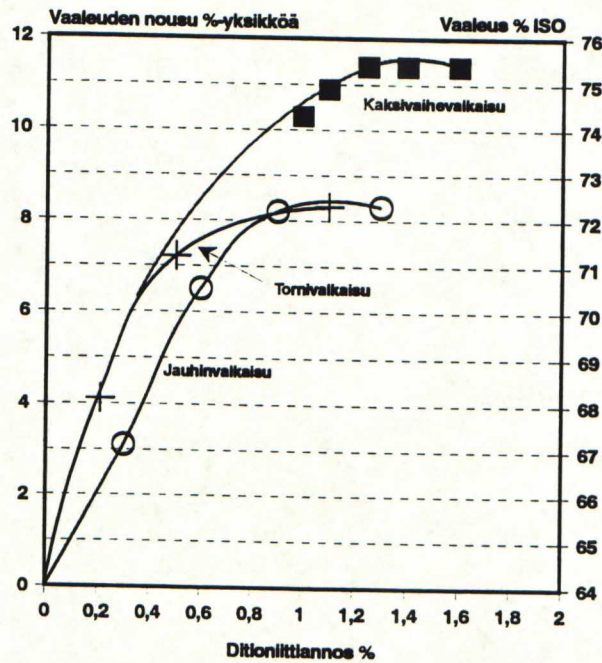
## 12.7 Yksi- ja kaksivaihevalkaisun vertailu

Pelkkä jauhinvalkaisu ei ole aivan yhtä tehokas kuin tornivalkaisu. Maksimissaan jauhimella saadaan vaaleutta nostetuksi n. 10 %-yksikköä, mutta ditioniittiannoksen on tällöin oltava 1,2 % jauhimella tuotetusta kuivasta hierteestä. Lisäksi ongelmaksi tulevat vaaleuksien laskut prosessin eri vaiheissa. Koska valkaisu tapahtuu aivan prosessin alussa, laskevat massalle viivettä tuovat säiliöt ja tornit vaaleutta. Kuvasta 46 nähdään, että 0,9 %:n annoksella jauhimeen saatiin III-vaiheen jälkeiseksi vaaleuden nousuksi 8,3 %-yksikköä, mikä oli sama kuin 1,1 %:n annoksella suoritettun tornivalkaisun loppuvaaleus ennen varastointia. Pääasiassa latenssinpoistossa ja reaktiotornissa tapahtuvien vaaleuden menetyksien jälkeiseksi vaaleuden nousuksi tuli vain 5,7 %-yksikköä.





Kuva 46. Yksivaiheisen jauhin- ja tornivalkaisun vaaleuksien vertailu eri näytepisteissä.



Kuva 47. Yksivaiheisten ja kaksivaiheisen valkaisun tehokkuuksien vertailu.

Kuvassa 47 on vertailtu yksivaiheisia torni- ja jauhinvalkaisuja kaksivaiheiseen jauhin - tornivalkaisuun. Tavoiteltaessa maksimissaan 8 - 9 %-yksikön vaaleuden nousua on yksivaiheinen tornivalkaisu paras valkaisutapa. Kuvasta 47 nähdään myös, että tornivalkaisu on alle 0,8 %:n ditioniittiannoksilla jauhinvalkaisua tehokkaampaa. Tiettyyn vaaleuteen pyrittäessä ei tornilla tarvita yhtä suuria määriä ditioniittia. Kun tornivalkaisu menettää tehoaan yli 1,0 %:n annoksilla, tehoa jauhinvalkaisu edelleen, ja valkaisukäyrät tasoittuvat.

Työssä ei tutkittu kaksivaihevalkaisua tilanteessa, jossa ditioniittiannos jauhimeen on alle 0,5 %. Lisättynä n. 0,4 %:n annoksella torniin saadaan vaaleutta nostetuksi 7 - 9 %-yksikköä, eli samaa suuruusluokkaa kuin yksivaiheisella tornivalkaisulla saatava maksimisuus. Myös ditioniittiannokset olisivat tällöin samat, 0,9 - 1,0 %. Etuja kaksivaiheisuudesta saattaa tulla ditioniittivalkaisulle edullisemmista kiertovesien olosuhteista. Myös rejektimassa olisi hierteen osalta jo valkaistua.

Tavoiteltaessa yli 10 %-yksikön vaaleutta ei yksivaiheinen ditioniittivalkaisu riitä. Valkaisemalla ditioniitilla kahdessa vaiheessa jauhimessa ja tornissa saadaan vaaleutta nostetuksi selvästi yksivaiheista valkaisua korkeammalle. Kuvasta 47 nähdään kaksivaiheisen valkaisun parempi tehokkuus yksivaiheisiin valkaisuihin nähden. Eroa tulee n. 3 - 5 %-yksikköä.



### 13 TULOSTEN LUOTETTAVUUDEN ARVIOINTI

Vaaleutta mitattaessa on huomioitava, että on kyse optisesta mittauksesta, joka on riippuvainen mm. näytteen pinnan tasaisuudesta. Näytteistä valmistettiin vaaleusarkit laimentamalla kukin näyte n. 1 %:n sakeuteen hiertämön kiertovedellä. Näin pyrittiin tasoittamaan kiertoveden vaikutus näytteiden välillä. Vaaleusarkkien vaaleusarvot ovat suuruudeltaan n. 2 %-yksikköä laboratorioarkkeja suuremmat. Vaaleusarkeista saatuja vaaleusarvoja ei pidä verrata laboratorioarkkien vaaleuksiin. Tämän takia työssä onkin pääosin vertailtu vaaleuksien eroja.

Epävarmuutta vaaleustuloksiin toivat hierteen valmistuksessa käytetty hake ja laimennuksissa käytetty kiertovesi. Hakkeen koostumus vaihteli kuorimolla valmistetun oman ja tehtaan ulkoa tuodun hakkeen välillä. Oma hake oli tuoreempaa ja puhtaampaa. Kokeet tehtiin peroksidivalkaisujen ja Galerie Brite - paperilaadun ajojen aikana, jolloin kiertovesissä oli erilaisia määriä jäännösperoksidia ja kalsiumia. Myös kiertovesien metalli-ionipitoisuudet ovat saattaneet vaikuttaa eri tavoin eri koepisteissä.

Vaaleusarkkeja valmistettaessa näytteet olivat laimeita ja erittäin kuumia. Näytteiden valmistukseen käytetty aika pyrittiin pitämään samana, koska jo 10 minuutissa massa menetti n. 0,5 %-yksikköä vaaleuttaan. Rinnakkaiset näytteet piti valmistaa yhtä aikaa.

Vaaleusarkkeja oli mahdollista valmistaa vain kaksi kerrallaan. Kummastakin vaaleusarkista mitattiin 4 - 5 rinnakkaista vaaleusarvoa. Kaikenkaikkiaan koepisteestä tehtiin 8 - 10 vaaleusmittausta. Kokeiden alkupuolella vaaleusmittausten keskihajonnat olivat suuruusluokkaa 0,1 - 0,3 %-yksikköä. Kun rutiini näytteiden valmistuksessa lisääntyi, pienenivät keskihajonnat 0,05 - 0,2 %-yksikköön. Keskihajontojen pienistä eroista johtuen voitiin työssä käytettyä vaaleusarkkien valmistustapaa pitää riittävän hyvin toistettavana menetelmänä, ja siten olettaa koepisteiden tulosten välillä olevien erojen johtuvan koeparametrien muutoksista.

## 14 YHTEENVETO

Työn kokeellisessa osassa pyrittiin maksimoimaan painehierteelle saatava vaaleuden nousu. Ensin optimoitiin jauhinvalkaisun ajoparametreista ditioniittiannos ja ditioniittiliuoksen pH. Toiseksi tutkittiin kaksivaiheista ditioniittivalkaisua jauhimesta ja tornissa. Kokeet suoritettiin tehdasmittakaavaisina.

Ditioniittiliuoksen pH tulee jauhinvalkaisussa säätää alkaliselle alueelle. Vaaleuden nousun kannalta paras pH-arvo on n. 9. pH:n nostossa käytetyn natriumhydroksidin havaittiin kuitenkin alentavan saantoa, joten ditioniittiliuoksen pH-arvoa ei kannata nostaa aivan optimialueelle, vaan pysytään välillä 8 - 9.

Ditioniittiannoksella 1,2 % kuivasta massasta saavutetaan jauhimesta 10 - 11 %-yksikön maksiminousu. Käytännössä valkaisu kannattaa suorittaa 0,5 - 0,8 %:n ditioniittiannoksella.

Jauhinvalkaisukokeiden ongelmaksi muodostui vaaleuden lasku latenssinpoiston aikana. Vaaleus laski 1 - 2 %-yksikköä. Pääsyyt tähän ovat todennäköisesti kiertovesien metalli-ionit ja hapettavat aineet.

Vaaleuden laskua latenssinpoistossa pyrittiin minimoimaan laboratoriokokeilla. Kuumahajottamalla jauhinvalkaistua massaa tutkittiin metalli-ionien kompleksoinnin riittävyyttä. Kokeiden perusteella muutettiin EDTA:n annostelupaikkaa siten, että kiertoveden metalli-ionit tulisivat kokonaisuudessaan kompleksoiduksi. Sopiva annos on 0,3 - 0,5 % kuivasta massasta. Kompleksinmuodostajan annoksen lisäyksellä ei käytännössä saatu parannusta aikaan, mutta on muistettava, että kokeita häiritsivät useat seisoit.

Ditioniitin annostelua kiertoveteen tutkittiin myös kuumahajotuksessa. Tulosten perusteella massan vaaleus saattaisi säilyä latenssinpoistossa paremmin, jos kiertoveteen jauhinvalkaistaessa annosteltaisiin alle 0,3 % ditioniittia juuri ennen latenssinpoistoa.



Verrattaessa jauhinvalkaisua ja tornivalkaisua toisiinsa saatiin tornivalkaisulla parempi vaaleuden nousu alhaisilla ditioniittiannoksilla. Suurilla annoksilla, yli 1,0 %, saatiin jauhinvalkaisulla yhtä suuri vaaleuden nousu. Ennen varastointia saatiin yksivaihevalkaisulla maksimissaan n. 8,5 %-yksikön vaaleuden nousu. Tornilla tarvittiin tällöin 1,1 %:n ditioniittiannos.

Kaksivaihevalkaisulla saavutettiin maksimissaan n. 11,5 %-yksikön vaaleuden nousu ennen massavarastointia. Pääosa noususta saatiin jauhimella, 7 - 9 %-yksikköä, ditioniittiannoksilla 0,6 - 0,9 %. Loput 3 - 5 %-yksikköä saatiin tornivalkaisulla annoksilla 0,3 - 0,5 %.

Kaksivaiheisella ditioniittivalkaisulla voidaan saavuttaa 10 - 12 %-yksikön vaaleuden nousu 1,0 - 1,4 %:n ditioniittiannoksella. Vastaava vaaleuden nousu peroksidivalkaisulla on sekä investointi- että kemikaalikustannuksiltaan huomattavasti kalliimpaa.

Jatkotutkimukset tulisi suunnata metalli-ionien kompleksinmuodostuksen parantamiseen. Myös ditioniitin annostelua III-vaiheen jauhatukseen tai latenssinpoistosäiliöön kannattaisi tutkia. Valkaisua voisi parantaa vesikiertojen eristäminen paperikoneiden kierrosta, jolloin kiertovesien tasapainottuminen nopeutuisi eikä paperikoneiden eri kemikaalit pääsisi häiritsemään valkaisua.



## LÄHDELUETTELO

1. PAULAPURO, H., VAARASALO, J., MANNSTRÖM, B., Mekaanisen massan valmistus. Puumassan valmistus, Osa 1. Toim. N.-E. Virkola. Julk. SPIY/TTA. Turku 1983. s.533-633.
2. AALTONEN, P., Paperin optiset ominaisuudet. Paperin valmistus, Osa 1. Toim. A. Arjas. Julk. SPIY/TTA. Turku 1983. s. 221-251.
3. ISOTALO, I., LAITINEN, J., PENTTILÄ, M., HÄNNINEN, E., Massan valkaisu ja valkaisukemikaalien valmistus. Puumassan valmistus, Osa 1. Toim. N.-E. Virkola. Julk. SPIY/TTA. Turku 1983. s. 811-928.
4. GELLERSTEDT, G., PETTERSSON, I., SUNDIN, S., Factors influencing the brightness stability of high yield pulps. 1982 TAPPI Research and Development Division Conference. Julk. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta 1982. s. 55-60.
5. POLCIN, J., RAPSON, W. H., Effects of bleaching agents on the absorption spectra of lignin in groundwood pulps: Part I. Reductive bleaching. Pulp and Paper Magazine of Canada 72(1971)3, s. 69-80.
6. FLEURY, R. A., RAPSON, W. H., Characterization of chromophoric groups in groundwood and lignin model compounds by reaction with specific reducing agents. Pulp And Paper Magazine of Canada 69(1968)6, s. 62-68.
7. VIRKOLA, N-E., Valkaisun kemiaa. Puukemia. Toim. W. Jensen. Julk. SPIY/TTA. 2.p. Turku 1977. s. 273-297.
8. INGRUBER, O. V., KOPANIDIS, J., Hydrosulphite Bleaching Part I. Decomposition of hydrosulfite (dithionite) solutions with and without pulp. Pulp And Paper Magazine of Canada 68(1967)6, s. T258-T267.
9. TREDWAY, M., Factors affecting the bleaching of groundwood with sodium hydrosulfite. Pulp & Paper 53(1979)3, s. 73-75.
10. KISE, M. A., Bleaching with reductive agents. The Bleaching of Pulp. Toim. Singh, R. P. Julk. TAPPI Press. Atlanta 1979. s. 255-271.
11. ANDREWS, D. H., The brightening of mechanical pulps-A survey of existing technology. Pulp & Paper Magazine of Canada 69(1968)11, s. 79-86.
12. BARTON, R., TREDWAY, C., ELLIS, M., SULLIVAN, E., Hydrosulfite bleaching. Pulp and Paper Manufacture, Volume 2, Mechanical Pulping. 3. p. Toim. R. A. Leask. Julk. The Joint Textbook Committee of the Paper Industry. 1987. s. 227-237.
13. ARMSTRONG, A. D., Bleaching mechanical Pulp. Pulp and Paper Manufacture, Volume 1, The Pulping of Wood. 1. p. Toim. R. G. MacDonald, Julk. McGraw-Hill Book Company 1969, s. 191-225.



14. SCHWEIZER, G., Theorie und Praxis der Holzschliffbleiche. Wochenblatt für Papierfabrikation 100(1972)11/12, s. 433-438.
15. GERRIE, J. W., Groundwood brightening with Ventron Corporation's Borol-Sodium Hydrosulphite Process. 1973 International Pulp Bleaching Conference. Vancouver, June 3-7, 1973. Jukl. Canadian Pulp and Paper Association ja Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta 1973. s. 55-60.
16. MELZER, J., Kinetics of bleaching mechanical pulps by sodium dithionite. 1985 International Pulp Bleaching Conference. Quebec City, June 18-21, 1985. Jukl. Canadian Pulp and Paper Association ja Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Quebec 1985. s. 69-73.
17. JOACHIMIDES, T., Reductive bleaching. Brussels 1988. MORTON THIOKOL NV-SA, Ventron Division. Bleaching techniques with Borol®Solution to obtain cost effective high brightness gains. s. 26-37.
18. PLOETZ, T., MEYER, H., Reduzierende Holzschliffbleiche. Das Papier 19(1965)10a, s. 655-658.
19. AUHORN, W., MELZER, J., Die ökonomische Anpassung der Holzstoffbleiche an die fortschrittliche Papiertechnologie. Wochenblatt für Papierfabrikation 110(1982):8, s. 255-262.
20. LEM, W. J., WAYMAN, M. Decomposition of aqueous dithionite. Part I. Kinetics of decomposition of aqueous dithionite. Canadian Journal of Chemistry. 48(1970)5, s. 776-781.
21. WAYMAN, M., LEM, W. J., Decomposition of aqueous dithionite. Part II. A reaction mechanism for the decomposition of aqueous sodium dithionite. Canadian Journal of Chemistry. 48(1970)5, s. 782-787.
22. BARTON, R. W., Mill application of hydrosulfites for bleaching groundwood pulp. Tappi Journal 44(1961)8, s. 161A-164A.
23. GARNER, A., Sources of thiosulphate in papermachine white water: Part I-Decomposition of stored sodium hydrosulphite solutions. Pulp&Paper Canada 83(1982)10, s. 22-28.
24. DEVANEY, A. M., GUESS, R. G., Sodium Thiosulphate in Hydrosulfite Bleaching. Pulp & Paper Canada 83(1982)9, s. TR60-TR64.
25. MELZER, J., Stabilität von Natriumdithionit in wässrigen Lösungen. Wochenblatt für Papierfabrikation 118(1990)21, s. 925-931.
26. GARNER, A., Sources of thiosulphate in papermachine white water: Part II: Thiosulphate formation during sodium hydrosulphite brightening. Journal of Pulp and Paper Science 10(1984)3, s. J51-J57.



27. BOND, L. D., SWEENEY, N., GIUST, W., WHITING, P., FLUET, A., FAIRBANK, M. G., Controlling thiosulphate production during hydrosulphite bleaching. 76 th Annual Meeting. Quebec January 30-31. Julk. Canadian Pulp and Paper Association. Montreal 1990. s. A33-A36.
28. SANGLET, P., The use of Borol® Generated Hydrosulfite in mechanical pulps. Brussels 1988. MORTON THIOKOL NV-SA, Ventron Division. Bleaching techniques with Borol®Solution to obtain cost effective high brightness gains. s. 39-54.
29. JOYCE, P., MACKIE, D. M., Brightening of mechanical pulps. 1979 International Pulp Bleaching Conference. Toronto, Ontario, June 11-14, 1979. Julk. Canadian Pulp and Paper Association ja Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Quebec 1979. s. 107-118.
30. EK, M., Some aspects of the mechanisms of photoyellowing of high yield pulps. Tohtorin väitöskirja. Royal Institute of Technology, Department of Wood Chemistry. Stockholm, Sweden 1992.
31. LEBO Jr, S. E., LONSKY, W. F. W., McDONOUGH, T. J., MEDVE CZ, P.J., The occurrence and light induced formation of ortho-quinonoid lignin structures in white spruce refiner mechanical pulp. 1988 International Pulp Bleaching Conference. Julk. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. s. 247-251.
32. GUPTA, V. N., Effect of metal ions on brightness, bleachability and colour reversion of groundwood. Pulp & Paper Magazine of Canada 71(1970)18, s. 69-77.
33. KRAFT, F., Bleaching of wood pulps. Pulp & Paper Manufacture Vol 1: The Pulping of Wood. Toim. MacDonald, R. G. ja Franklin J. N., Julk. McGraw-Hill, USA 1969, 2.p. s. 628-725.
34. BARTON, R. W., TREDWAY, C. M., TMP bleaching techniques: how they differ from those of groundwood. Pulp & Paper. 53(1979)6,. s. 180-181.
35. ALHONIEMI, E., Mekaanisten massojen ditioniittivaikaisu Helsinki 1991. Metsäteollisuuden Koulutuskeskus. Mekaanisen massan valkaisu. 13 s.
36. GUESS, R. G., Bright news: Lower-cost method for TMP and Groundwood bleaching. Pulp & Paper. 53(1979)6, s.74-81.
37. MUNROE, D. C., TEODORESCU, G., Higher brightness mechanical pulps with sodium hydrosulfite/Successful mill operation. 1990 Pulping Conference. Toronto, Ontario, October 14-17, 1990. Julk. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta 1990. s. 271-290.



38. RÅMARK, H., Mekaanisen massan valkaisu keskisakeudessa. Helsinki 1991. Metsäteollisuuden Koulutuskeskus. Mekaanisen massan valkaisu. 12 s.
39. TEODORESCU, G., Refiner Bleaching with Sodium Hydrosulfite. 1989 Pulping Conference. Seattle, October 22-25, 1989. Julk. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta 1989. s. 189-191.
40. GANDY, W. C., TMP from Southern Pine for multi-ply Bleached Board. 65th Annual Meeting. Quebec January 30-31. Julk. Canadian Pulp and Paper Association. Montreal 1979. s. A17-A18.
41. McARTHUR, D.M., WILLOUGHBY, A.E., BALDWIN, S.H., WHITING, P., Medium consistency hydrosulfite brightening of mechanical pulp. 1986 Pulping Conference. Toronto, Ontario, October 26-30, 1986. Julk. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. s. 575-581.
42. TYMINSKI, A., Hydrosulphite Bleaching Part II. Effect of reaction conditions on the brightness of hydrosulphite-bleached groundwood. Pulp And Paper Magazine of Canada 68(1967)6, s. T268-T272.
43. LAAKSO, I., Tehdasmittaisen hiokkeen valkaisun optimointi. Diplomityö. Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostusosasto. Espoo 1982. 90 s.
44. KURTZ, K. D., Deaeration: Some practical applications and benefits for pulp and paper mills. TAPPI Engineering Conference 1978. Julk. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. September 19-21, The San Francisco Hilton & Tower, San Francisco CA, 1978. s.349-357.
45. MAY, O. W., BUCKMAN, S. J., Practical effects of air in papermaking. TAPPI 58(1975):2, s. 90-94.
46. ARAVAMUTHAN, G. R., JENSEN, K.P., SHRIVER, E. H., Survey examines factors affecting brightness of mechanical pulps. Bleaching Technology for chemical and mechanical pulps. Toim. Patrick, K. L.. Julk. Miller Freeman Inc. San Francisco 1991. s. 143-145.
47. RANUA, M., Mekaanisen massan teoreettiset perusteet. Helsinki 1991. Metsäteollisuuden Koulutuskeskus. Mekaanisen massan valkaisu. 29 s.
48. TAYLOR, G., WHITING, P., FAIRBANKS, M., The effects of bark on optical properties of mechanical pulps. 1988 International Pulp Bleaching Conference. Hyatt Regency, Orlando, FL June 5-9 1988. Julk. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta 1988. s. 199-203.
49. LORÅS, V., Brightening of thermomechanical pulp. Tappi Journal 59(1976)11, s. 99-101.
50. LORÅS, V., Bleachability of mechanical pulp TAPPI 57(1974):2, s. 98-102.

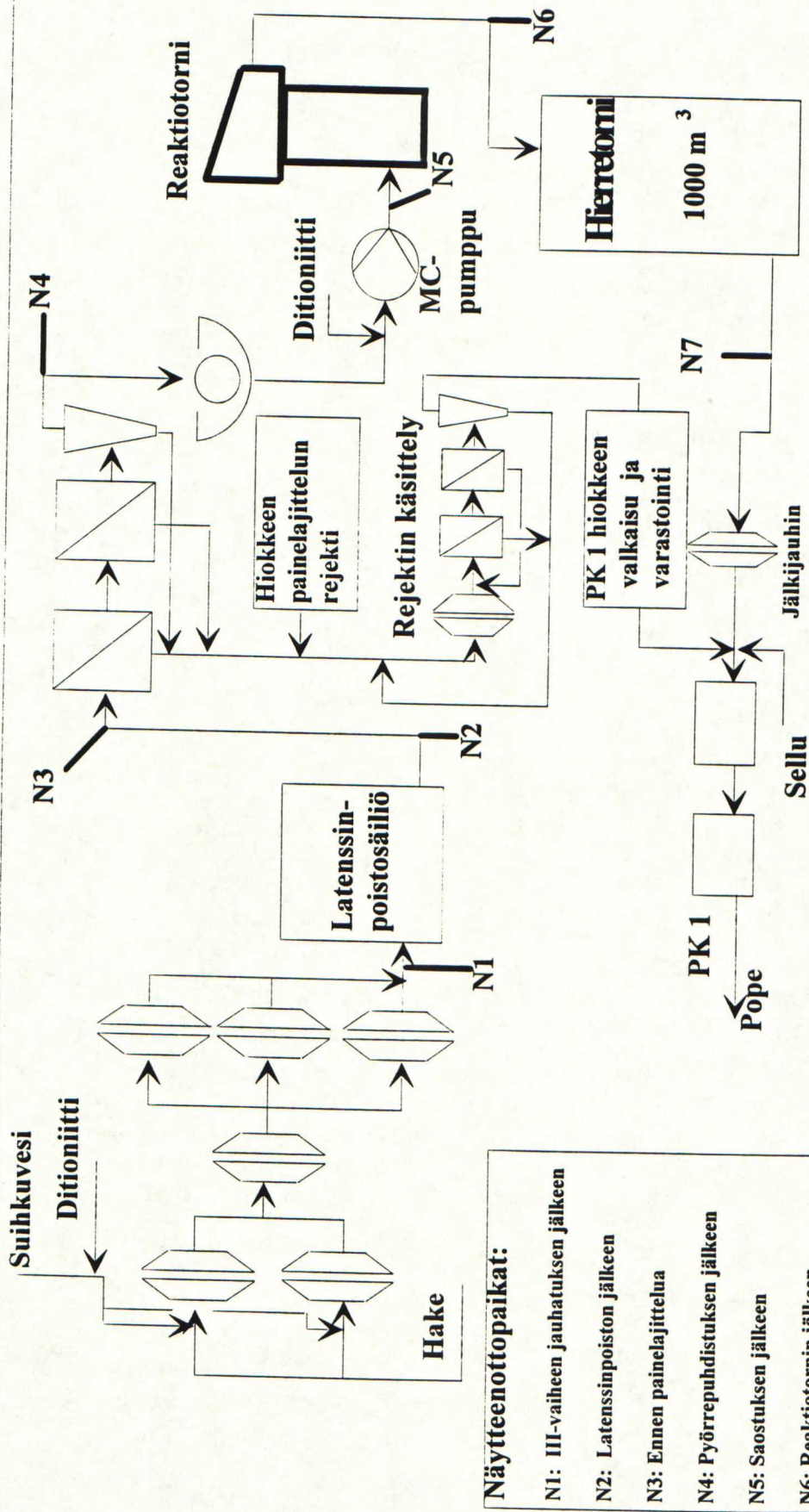


51. BRECHT, W., MELTZER, K.-P., Die Bleichbarkeit von Holtzschliffen in Abhängigkeit vom Weissgrad des Holzes und dem Weissgrad der Schliffe. Wochenblatt für Papierfabrikation 25(1967):17, s. 677-683.
52. KORHONEN, R., Hierteen valkaisu. Helsinki 1988. Metsäteollisuuden Koulutuskeskus. Hierre Paperin Raaka-aineena-kurssi. 46 s.
53. GUPTA, V. N., Metal ions and colour reversion of groundwood. 7th International Mechanical Pulping Conference. Chateau Laurier, Ottawa, Ontario Canada, June 7-11 1971, Julk. Canadian Pulp and Paper Association. s. 145-163.
54. READ, D. W., EADE, B. D., SLINGSBY, N. R., The origin and some effects of contaminating metal ions in groundwood bleaching environment. Pulp & Paper Magazine of Canada 69(1968)13, s. 51-58.
55. GUPTA, V. N., MUTTON, D. B., Use of sequestering agents in deionization and hydrosulphite bleaching of groundwood. Pulp & Paper Magazine of Canada. 70(1969)11, s. 77-84.
56. LEE, C.-L., HATTON, J. V., BERRY, R. M., HU, H.-L., FROST, D. C., An X-ray photoelectron study of the reaction of metal ions with borohydride under reductive bleaching conditions. TAPPI Journal 76(1993):2, s. 129-133.
57. EDSTRÖM, A., A brightness gain well above 10 units is now possible to reach in a new dithionite bleaching system. Brussels 1988. MORTON THIOKOL NV-SA, Ventron Division. Bleaching techniques with Borol® Solution to obtain cost effective high brightness gains. s. 75-82.
58. JOACHIMIDES, T., EDSTRÖM, A., LEVIS, S., BACK, R., Reductive bleaching in refiners. 1988 Pulping Conference. New Orleans, October 30 - November 2, 1988. Julk. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta 1988. s. 509-515.
59. TEODORESCU, G., WANG, D. L.-K., FORSBERG, P., HAIKKALA, P., Hydrosulfite grinder bleaching of pressure groundwood pulps. 1991 Pulping Conference. Orlando, Florida, November 3-7, 1991. Julk. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta 1991. s. 959-977.
60. LUNAN, W. E., MILES, K. B., MAY, W. D., HARRIS, G., FRANZEN, R., High Pressure Refining and Brightening in Thermomechanical Pulping. 1983 Pulping Conference. Houston, October 24-26. Julk. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta 1983. s. 239-253.
61. CROES, M., WANG, D., Refiner bleaching trials. Kirkniemi 1991. 25 s.
62. ROOS, K., Skillnader i lösta och kolloidala substanser mellan ditionitblekt och oblekt raffinörmassa. Rapport av försök utförda vid Institutionen för skogsprodukternas kemi vid Åbo Akademi. Turku 1993. 7 s.



# Kirkniemen hiertämön kaaviokuva ja näytteenottopaikat

Liite 1.

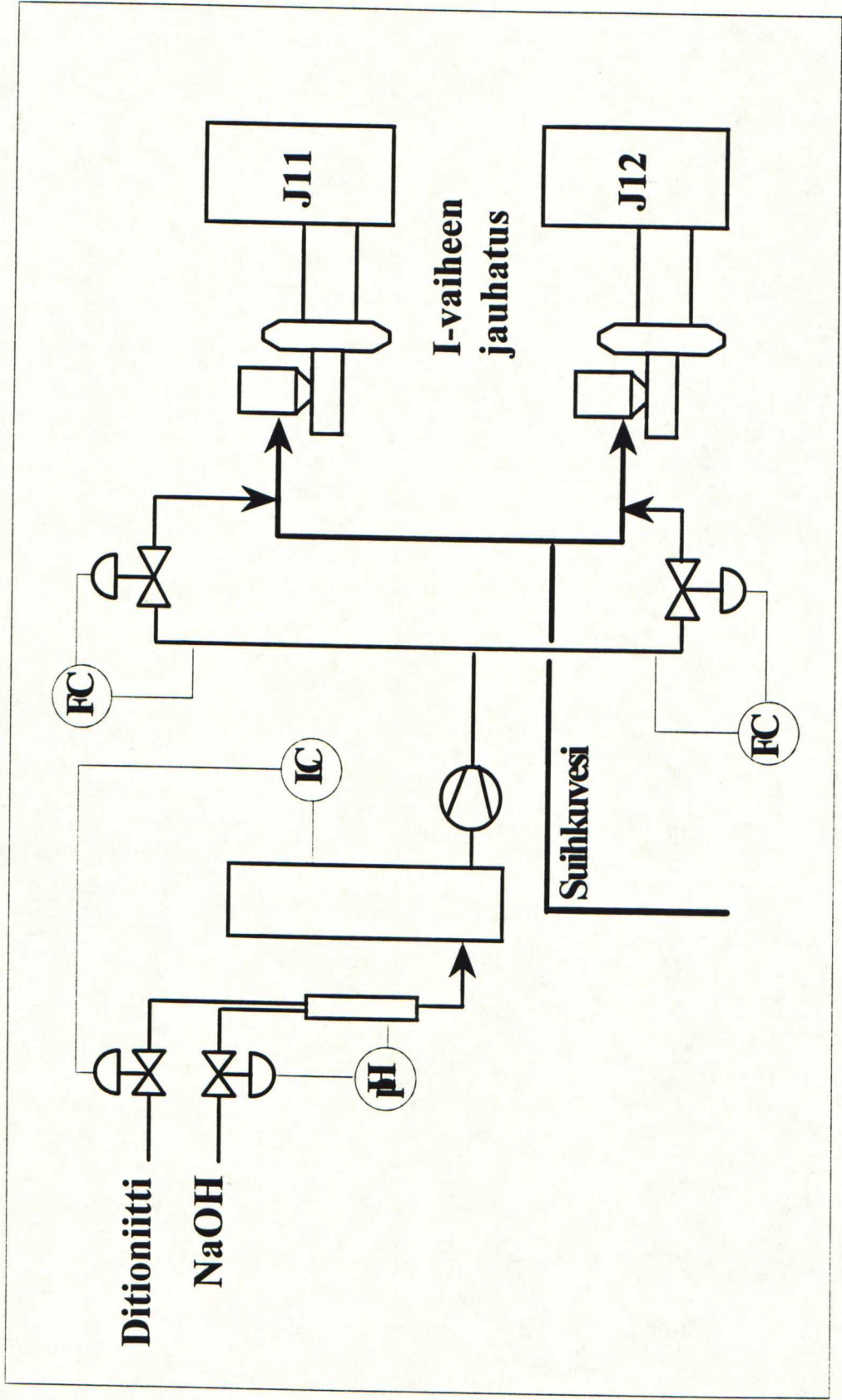


## Näytteenottopaikat:

- N1: III-vaiheen jauhatuksen jälkeen
- N2: Latenssinpoiston jälkeen
- N3: Ennen painelajittelua
- N4: Pyörrepuhdistuksen jälkeen
- N5: Saostuksen jälkeen
- N6: Reaktiotorinin jälkeen
- N7: Varastotorinin jälkeen

**Jauhinvalkaisun laitteistot**

Liite 2.





### DITIONIITIN VÄKEVYYDEN MÄÄRITYS

Lietämöllä valmistettiin ditioniittia Ventron-laitteella. Raaka-aineena oli rikkidioksidi, NaOH ja Borol. Ditioniitti valmistettiin pH arvoon 6 ja väkevyyteen 5,0 %. Koeajolaitoksella ditioniitin pH nostettiin NaOH:n avulla.

Ditioniitin hydrosulfiittipitoisuus määritettiin jodometrisellä titrauksella.

Näytteet valmistettiin seuraavasti:

1. Pipetoitiin 500 ml:n muoviseen mittapulloon 10 ml formaldehydiliuosta, jonka pH oli säädetty 8 - 9 :ään  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :lla. Mittapulloon lisättiin n. 100 ml ionivaihdettua vettä.
2. Ditioniittia pipetoitiin virtaavasta näytteestä 100 ml mittapulloon. Mittapullo täytettiin välittömästi ionivaihdetulla vedellä. Kokonaistilavuudeksi tuli 510 ml. Pulloa sekoitettiin n. 5 minuuttia, jonka jälkeen sen annettiin seistä 15 min.
3. Titrauksessa käytettävät jodiliuos ja natriumtiosulfaattiliuos säädettiin lämpötilaan 20°C.
4. Titrausta varten erlenmeyeriin mitattiin n. 100 ml ionivaihdettua vettä, 5 ml suolahappoliuosta (1 M), 50 ml jodiliuosta (0,05 M) ja 15 ml näytettä. Sekoituksen jälkeen annettiin näytteiden seistä 2 min.

Liite 3(2).

5. Jodiylimäärä titrattiin natriumtiosulfaattiliuoksella (0,1 M) ensin vaalean keltaiseksi. Näytteeseen lisättiin indikaattorivärinä n. 1 ml tärkkelysliuosta, jolloin väri muuttui tummansiniseksi. Näyte titrattiin värittömäksi.
6. Jodiliuoksen tehokerroin määritettiin titraamalla 10 ml jodiliuosta natriumtiosulfaatilla kuten näyte. Tehokerroin K laskettiin natriumtiosulfaatinkulutuksesta a ml :

$$K = \frac{a}{10}$$

Hydrosulfiittipitoisuus laskettiin kaavasta:

$$\text{Väkevyys } \% = K \cdot \frac{(50 - d) \cdot 0,004352}{\frac{a}{b} \cdot c} \cdot 100 \%$$

K = jodiliuoksen tehokerroin

a = mitattu näytemäärä (100 ml)

b = kokonaislaimennustilavuus (510 ml)

c = titraukseen otettu ditioniittimäärä ( 15 ml)

d = natriumtiosulfaatin kulutus ml

(Kahden rinnakkaismäärityksen keskiarvo)

Formaldehydi on myrkyllistä hengitettynä, joutuessaan iholle ja nieltynä. Ainetta käsiteltäessä työskenneltävä vetokaapissa, ja käytettävä suojakäsineitä.

Ditioniitti on myrkyllistä hengitettynä, ja ärsyttää ihoa. Aineen käsittelyssä käytettävä suojalaseja ja -käsineitä.



#### Liite 4.

### VAALEUSARKKIEN VALMISTUS

Vaaleudet mitattiin vaaleusarkeista. Näytteet otettiin liitteessä 1 esitetyistä paikoista. Vaaleusarkit valmistettiin seuraavasti:

1. Vaaleusarkkia varten massaa otettiin n. 100 ml. Massa laimennettiin hiertämön kiertovedellä n. 1 %:ksi.  
III-vaiheen jauhatuksen jälkeinen näyte laimennettiin sekoittamalla kuumahajottajalla yhden minuutin ajan.
2. Massa suodatettiin büchner-suppilolla. Suodatinpaperina käytettiin siniraitaista MN 616 - suodatinpaperia, jonka halkaisija oli 9 cm. Suodatetun arkin painoksi pyrittiin saamaan n. 3 g.
3. Suodatetun vaaleusarkin molemmille puolille asetettiin suodatinpaperi, jonka jälkeen arkki kuivatettiin Haage-alipainekuivaajalla. Arkki asetettiin kuivaajaan yläpuoli ylöspäin. Lämpötila kuivaajassa oli 90°C ja alipaine n. 950 mbar. Kuivaajaan mahtui kaksi vaaleusarkkia yhtä aikaa. Kuivatusaika oli 7 minuuttia.
4. Kuivatuksen jälkeen vaaleusarkin molemmilta puolilta poistettiin suodatinpaperit, ja arkin yläpuolelta mitattiin heti ISO-vaaleus Elrepho 2000 -värimittarilla.

# Jauhinvalkaisun optimointi

Liite 5(1).

## Esikokeet

	Ditioniitti- annos %	Valkaise -maton	0,3	0,8	1,2	Valkaise -maton	1,4	1,4
	Ditioniitti- liuoksen pH		6 8 12	6 8 12	6 8 12		8	12
III-vaiheen jauhatuksen jälkeen N1	Vaaleus % ISO Keskihajonta	64,4 66,3 69,1 68,5 0,417 0,237 0,123 0,216	69,4 72,2 71,6	72,4 73,4 72,5	65,8 74,6 74,6	0,182 0,295 0,291		
Latenssin- poiston jälkeen N2	Vaaleus % ISO Keskihajonta	63,9 65,5 67,5 67,5 0,141 0,134 0,247 0,2	68,9 70,4 69,9	71,2 71,8 71,2	65,6 73,4 72,6	0,096 0,202 0,247		
N1 - N2	Vaaleuden lasku % ISO	0,5 0,8 1,6 1	0,5 1,8 1,7	1,2 1,6 1,3	0,2 1,2 2			
N1 N2	Vaaleuden nousut % ISO	1,9 4,7 4,1 1,1 3,1 3,1	5 7,8 7,2 4,5 6 5,5	8 9 8,1 6,8 7,4 6,8	8,8 8,8 8,8	7,6 6,8 6,8		



*Jauhinvalkaisun optimointi*

Liite 5(2).

Jatkokokeet

	Ditioniitti- annos %	Valkaisematon	0,9			1			1,1		
	Ditioniitti- liuoksen pH		9	10	11	9	10	11	9	10	11
III-vaiheen jauhatuksen jälkeen N1	Vaaleus % ISO	64,4	72,7	72,5	71,7	72,4	72,6	72,6	72,7	72,7	72,6
	Keskihajonta	0,166	0,338	0,346	0,317	0,221	0,114	0,295	0,243	0,354	0,435
Latenssin- poiston jälkeen N2	Vaaleus % ISO	64,7	71,2	71,5	70,5	71,1	71,3	70,8	71,4	71,1	70,6
	Keskihajonta	0,064	0,179	0,079	0,284	0,317	0,098	0,198	0,176	0,166	0,239
N1 - N2	Vaaleuden lasku % ISO		1,5	1	1,2	1,3	1,3	1,8	1,3	1,6	2
N1	Vaaleuden nousut		8,3	8,1	7,3	8	8,2	8,2	8,3	8,3	8,2
N2	% ISO		6,8	7,1	6,1	6,7	6,9	6,4	7	6,7	6,2

Valkaistun massan pH

	Ditioniitti-Valkaise annos %	0,3	0,8	1,2	Valkaise 1,4 -maton 1,4
	Ditioniitti-liuoksen pH	6 8 12	6 8 12	6 8 12	8 12
III-vaiheen jauhatuksen jälkeen N1	Massan pH	4,8 5,1 5,5 5,5	5,4 5,5 5,5	5,3 5,5 5,6	4,9 5,5 5,6
Latenssin-poiston jälkeen N2	Massan pH	4,9 5 5,1 5,1	5,1 5,2 5,2	5,2 5,2 5,3	5 5,2 5,2

Kiertoveden pH 5,1



*Valkaistun massan pH*

Liite 6(2).

	Ditioniitti- annos %	Valkaisematon	0,9			1			1,1		
	Ditioniitti- liuoksen pH		9	10	11	9	10	11	9	10	11
III-vaiheen jauhatuksen jälkeen N1	Massan pH	4,7	5,5	5,5	5,6	5,6	5,6	5,5	5,6	5,5	5,6
Latenssin- poiston jälkeen N2	Massan pH	4,9	5	5,1	5,2	5,2	5,1	5,1	5,1	5,2	5,3

Kiertoveden pH 5,1

*Kuumahajotus laboratoriossa*

Liite 7(1).

EDTA:n annostelu kiertoveteen

EDTA %	0	0,2	0,3	0,5	1	11	III-vaihe	Latenssin- poisto
Vaaleus % ISO	73,1	73,3	73,7	73,3	73,2	73,1	74,7	72,5
Keskihajonta	0,064	0,15	0,093	0,125	0,218	0,068	0,055	0,075
Muutos % ISO		0,2	0,6	0,2	0,1	0	10,6	-2,2

Jauhinvalkaisu: Ditioniittiannos 1,2 %, ditioniittiliuoksen pH 9



# *Kuumahajotus laboratorioissa*

Liite 7(2).

Ditioniitin annostelu kiertoveteen

	Ditioniitti- annos %	0	0,1	0,2	0,3	0,5	1	III-vaihe	Latenssin- poisto
I	Vaaleus % ISO	74	74,5	74,7	73,5	74	73,8	74,8	72,8
	Keskihajonta	0,125	0,084	0,066	0,054	0,104	0,12	0,072	0,08
	Muutos % ISO		0,5	0,7	-0,5	0	-0,2	10,7	-2
II	Vaaleus % ISO	72,3	72,2	72,7	72,2	71,5		72,3	70,4
	Keskihajonta	0,09	0,07	0,18	0,15	0,07		0,08	0,11
	Muutos % ISO		-0,1	0,4	-0,1	-0,8		8,7	-1,9

Jauhinvalkaisu: ditioniittiannos 1,2 %, ditioniittiliuoksen pH 9

# Tornivalkaisut

Liite 8.

Tornivalkaisu		III-valheen jälkeen N1	Latenssinpolston jälkeen N2	Palnelajittelu nsyöttö N3	PP:n aksepti N4	M C -pumppu N5	Reaktiotornin jälkeen N6	Hierretorin jälkeen N7	Kokonaisnousu -> N6	Fe- ja Mn-pitoisuudet mg/l
0,2 %	Vaaleus % ISO	65	65	64,5	64,9	68,9	69,1	68,4		3,3
	Keskihajonta	0,13	0,12	0,04	0,09	0,05	0,11	0,12		5,6
	Muutos	0	0	-0,5	0,4	4	0,2	-0,7	4,1	
0,5 %	Vaaleus % ISO	65,7	65,9	65,9	66,1	71,6	72,9	70,6		3,5
	Keskihajonta	0,1	0,15	0,15	0,07	0,08	0,12	0,08		6
	Muutos	0	0,2	0	0,2	5,5	1,3	-2,3	7,2	
1,0 %	Vaaleus % ISO	63,9	64,2	64,4	64,1	71,3	71	70,4		3
	Keskihajonta	0,11	0,26	0,06	0,19	0,08	0,06	0,18		5,4
	Muutos	0	0,3	0,2	-0,3	7,2	-0,3	-0,6	7,1	
1,1 %	Vaaleus % ISO	64,1	63,9	64	63,5	72,7	72,4	72,1		1,5
	Keskihajonta	0,1	0,23	0,08	0,22	0,07	0,09	0,09		4,6
	Muutos	0	-0,2	0,1	-0,5	9,2	-0,3	-0,3	8,3	



# Kaksivaihevalkaisut

Liite 9.

Jauhinvalkaisu + tomivalkaisu		III-vaiheen jälkeen N1	Latenssinpolston jälkeen N2	Painelajittelun syöttö N3	PP:n aksepti N4	MC-pumppu N5	Reaktiornin jälkeen N6	Hierretornin jälkeen N7	Kokonaisnousu -> N6	Fe- ja Mn-pitoisuudet mg/l
0,9 %	Vaaleus % ISO	72,4	70,2	70,3	70,1	70,2	69,8	69,3		4
+	Keskihajonta	0,07	0,08	0,08	0,1	0,07	0,12	0,12		6
0 %	Muutos	8,3	-2,2	0,1	-0,2	0,1	-0,4	-0,5	5,7	
0,6 %	Vaaleus % ISO	71,8	70,7	70,3	70,1	74,3	74,4	73,6		3
+	Keskihajonta	0,02	0,05	0,08	0,13	0,07	0,15	0,03		6
0,4 %	Muutos	7,7	-1,1	-0,4	-0,2	4,2	0,1	-0,8	10,3	
0,9 %	Vaaleus % ISO	72,7	72,1	72	72,2	73,9	75	74,1		2,8
+	Keskihajonta	0,08	0,13	0,04	0,08	0,04	0,13	0,1		6
0,2 %	Muutos	8,6	-0,6	-0,1	0,2	1,7	1,1	-0,9	10,9	
0,9 %	Vaaleus % ISO	73,6	72,7	72	72	74,8	75,5	74,5		1,7
+	Keskihajonta	0,15	0,05	0,04	0,05	0,11	0,14	0,12		4,2
0,35 %	Muutos	9,5	-0,9	-0,7	0	2,8	0,7	-1	11,4	
0,9 %	Vaaleus % ISO	72,5	71,9	71,1	70,6	74,4	75,5	75		2,6
+	Keskihajonta	0,14	0,11	0,1	0,05	0,09	0,03	0,14		4,6
0,5 %	Muutos	8,4	-0,6	-0,8	-0,5	3,8	1,1	-0,5	11,4	
1,2 %	Vaaleus % ISO	73,8	72,4	71,8	71,6	72,9	74,6	74		3
+	Keskihajonta	0,09	0,12	0,14	0,08	0,13	0,13	0,04		5,4
0,2 %	Muutos	9,7	-1,4	-0,6	-0,2	1,3	1,7	-0,6	10,5	
1,2 %	Vaaleus % ISO	74,7	73,1	72,6	72,2	74,3	75,5	73,9		3
+	Keskihajonta	0,09	0,07	0,09	0,08	0,08	0,04	0,02		6
0,4 %	Muutos	10,6	-1,6	-0,5	-0,4	2,1	1,2	-1,6	11,4	

- Ditioniittiliuoksen pH 9

- Lähtövaaleus 64,1 % ISO

LUKUSÄHKÖ

~~TEKNILLINEN KORKEAKOULU  
Puunjalostustekniikan laitos  
Kirjasto~~